Autorenkollektiv
unter Leitung von Major Dipl.-Chem. Siegfried Franke

Lehrbuch der Militärchemie

Band 2

Sabotage- und Phytogifte
Entgiftung und Entgiftungsmittel
Analytik chemischer Kampfstoffe und Giftstoffe
Anhang

2., überarbeitete Auflage
Mit 83 Tabellen und 51 Bildern

Militärverlag der Deutschen Demokratischen Republik

Als Lehrbuch an den Hochschuleinrichtungen
der Nationalen Volksarmee
der Deutschen Demokratischen Republik eingeführt

Autoren:
Major Dipl.-Chem. Siegfried Franke (Kapitel 14.–19., Neufassung der Kapitel 20.–23).
Ing.-Chem. Peter Franz (Kapitel 24.–33.)
Prof. Dr. Gerhard Grümmer (Mitarbeit an den Kapiteln 17.–19.)
Oberstleutnant Dipl.-Chem. Werner Warnke (Kapitel 20.–23.)

Redaktionsschluß: 15. 2. 1976
2., überarbeitete Auflage · 4. bis 7. Tausend
© Militärverlag der Deutschen Demokratischen Republik (VEB) – Berlin, 1977
Cheflektorat Militärliteratur
Lizenz-Nr. 5
LSV: 0554
Lektor: Oberstleutnant Dipl.-Päd. Manfred Ritter
Gesamtgestaltung: Günter Molinski
Zeichnungen: Eva-Maria Gerwinski
Hersteller: Hannelore Lorenz
Vorauskorrektor: Henry Martens
Korrektoren: Rita Abraham/Gertraud Purfürst/Dietlinde Woitschig
Printed in the German Democratic Republic
Gesamtherstellung: Offizin Andersen Nexö, Graphischer Großbetrieb
Bestell-Nr.: 745060 7
DDR 32,– M

Inhaltsübersicht

Sabotagegifte

14. Natürliche Giftstoffe 13
15. Synthetische Giftstoffe 29
16. Mögliche Anwendung von Sabotagegiften 47

Pflanzenschädigende Kampfstoffe (Phytogifte)

17. Phytoaktive Verbindungen 59
18. Von den USA-Streitkräften bereitgestellte und in Vietnam verwendete Formulierungen pflanzenschädigender Kampfstoffe 71
19. Anwendung pflanzenschädigender Kampfstoffe 77

Entgiftung und Entgiftungsmittel

20. Entgiftung, eine Maßnahme zum Schutz vor chemischen Kampfstoffen 85
21. Chemische Entgiftung 95
22. Physikalische Entgiftung 195
23. Natürliche Entgiftung 237

Analytik chemischer Kampfstoffe und Giftstoffe Untersuchung von Entgiftungsmitteln

24. Aufgaben der Kampfstoffanalytik 245
25. Grundlagen und Besonderheiten der Kampfstoffanalytik 249
26. Elementaranalyse von chemischen Kampf- und Giftstoffen 265
27. Nachweis funktioneller Gruppen in chemischen Kampfstoffen 287
28. Chemische Methoden zur Analyse der Kampfstoffe 295
29. Biochemische Methoden 401
30. Biologische Methoden 437

31. Physikalische und physikalisch-chemische Methoden 443
32. Analyse der Kampfstoffe unter feldmäßigen Bedingungen 481
33. Untersuchung von Entgiftungsmitteln 563
Literaturverzeichnis zu den Kapiteln 24. bis 32. 577

Anhang

Sachwörterverzeichnis

Sabotagegifte

Eine Grundkonzeption imperialistischer Generalstäbe ist, das gegnerische Hinterland im Krieg auszuschalten. Dabei laufen die Erwägungen weniger auf den Einsatz konventioneller als vielmehr auf den Einsatz von chemischen und biologischen (bakteriologischen) Massenvernichtungsmitteln sowie auf Kernwaffen hinaus. Einen breiten Raum in diesen Überlegungen nimmt die mögliche Anwendung sogenannter Sabotagegifte ein.

Der Gedanke, Nahrungsmittel, Wasserversorgungsanlagen, Gebrauchsgüter, landwirtschaftliche Kulturen und Nutzvieh zu vergiften, um direkt oder indirekt den Gegner zu schädigen, ist sehr alt. Bis auf wenige Ausnahmen gestatteten die ehemals bekannten Giftstoffe kaum eine große Massenvernichtung.

Von den bekannten Gefechtskampfstoffen eignen sich viele als Sabotagegifte. Das trifft besonders auf Phosphororganyle, Yperite, psychotoxische Verbindungen und Toxinkampfstoffe zu. Daneben ist eine Anzahl hochgiftiger Substanzen bekannt, die teils synthetisch darstellbar sind, teils aus natürlichen Produkten isoliert werden können und sich zur Sabotage eignen. Meist handelt es sich dabei um Verbindungen, die nicht als Gefechtskampfstoffe einsetzbar sind bzw. wegen ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften nicht eingesetzt werden können.

Nach dem Dictionary of United Army Terms (USA, 1953) ist Sabotage die Aktion von «Agenten oder Sympathisierenden in der Absicht, die Kriegsanstrengungen einer Nation zu unterbrechen oder sonstwie zu verhindern oder die Verteidigung einer Nation zu stören oder zu hemmen».

ROTHSCHILD, ein ehemaliger kommandierender General für Forschung und Entwicklung des US Army Chemical Corps, schätzt ein (1964), daß die Sabotage eine mächtige Waffe schon zu Friedenszeiten ist, die, über einen Zeitraum hinweg eingesetzt, zur Zerstörung des Vertrauens des Volkes zu seinem Land und dessen Regierung führt und auch unmittelbar vor oder mit Ausbruch eines Krieges benutzt werden kann. Als Sabotagewaffe räumt er dabei den toxischen Stoffen große Möglichkeiten ein und erweitert sie in ihrer Anwendung zur Unterstützung operativer und strategischer Ziele.

In den beiden Weltkriegen unternahmen imperialistische Staaten große Anstrengungen, für die Sabotage geeignete Stoffe zu finden. Sie beschränkten sich nicht nur auf Giftstoffe, sondern betrafen auch bakteriologische Mittel. Nach dem zweiten Welt-

krieg wurden Vorbereitungen auf einen Sabotagekrieg mit Giftstoffen von einigen Ländern bekannt (Deutschland, Japan, Großbritannien, USA).

Sabotagegifte können bei geeigneter Auswahl der Substanzen bereits in kleinen Mengen durch Agenten, Diversionsgruppen, Ranger usw. eingesetzt werden, große Auswirkungen haben und je nach ihrem Anwendungsziel zu Schädigungen von Menschen, Tieren und landwirtschaftlichen Kulturen führen.

Durch die in den letzten Jahren intensiv betriebenen Studien an natürlichen Giftstoffen und ihrer Analogen sowie die Untersuchungen über ihre mögliche synthetische Darstellung oder industrielle Gewinnung hat sich die Gefahr der Anwendung solcher Substanzen für militärische Zwecke vergrößert und gebietet, in die Maßnahmen zum Schutz vor Massenvernichtungsmitteln die Sabotagegifte einzubeziehen.
Die beschriebenen Substanzen stellen eine Auswahl dar (die Reihenfolge der behandelten Gifte entspricht keiner Systematik), da die Anzahl der als Sabotagegifte in Frage kommenden Verbindungen zu groß ist. Die bereits als chemische Kampfstoffe behandelten Verbindungen bleiben mit Ausnahme von Beispielen unberücksichtigt.
Allgemein stellt man an Sabotagegifte zur Schädigung von Menschen folgende Kriterien:

- hohe Toxizität, sowohl hinsichtlich ihrer tödlichen als auch handlungsunfähig machenden Wirkung;
- zur Vergiftung von Wasser, Nahrungs- und Genußmitteln eine ausreichende Resorptionsfähigkeit durch die Schleimhäute des Verdauungstraktes;
- zur Vergiftung von Materialien, Gegenständen und Bekleidung eine gute Resorptionsfähigkeit durch die intakte Hautoberfläche;
- farb-, geschmack- und geruchlos;
- physikalische und chemische Beständigkeit, besonders, je nach Anwendungszweck, Hydrolyse- und Wärmebeständigkeit;
- Fett- und Wasserlöslichkeit;
- verzögerter Wirkungseintritt, um bis zum Auftreten der ersten Vergiftungserscheinungen einen möglichst großen Kreis zu vergiften und um das Ermitteln der Vergiftungsquelle hinauszuzögern;
- durch die Vergiftungen sollen möglichst keine spezifischen pathologischen Veränderungen im Organismus, die ihr Erkennen möglich machen, hervorgerufen werden;
- außergewöhnliche Giftwirkung, für die keine oder nur ungenügende Gegenmittel vorhanden sind;
- Unmöglichkeit der Indikation im Organismus und in der Vergiftungsquelle.

Selbstverständlich sind das Idealforderungen, die nur von wenigen Substanzen erfüllt werden. Entscheidend werden das Ziel der Anwendung und die dafür ausgewählte Quelle zur Vergiftung sein, aber nicht zuletzt auch die zur Verfügung stehenden Substanzen.

Welche Ausmaße die Anwendung von Sabotagegiften nehmen könnte, zeigen Beispiele größerer Lebensmittelvergiftungen.
1959 gelangte in Marokko ein mit Flugzeugmotorenöl vermischtes Olivenöl zum Verkauf. Über 10000 Menschen wurden schlagartig vergiftet.
1960 erkrankten in Holland innerhalb von 10 Tagen nahezu 100000 Menschen nach dem Genuß einer mit einem gesundheitsschädlichen Emulgator versetzten Margarine.
Es sei hier an die historisch gewordenen katastrophalen Auswirkungen der sogenannten Brand- oder Krampfseuche erinnert, die ihre Ursache im Genuß von Mehl hatte, das zeitweilig aus $^1/_3$ Mutterkorn bestand. Die Massenvergiftungen im Jahre 994 in Frankreich führten zu 40000 Toten. Nach geschichtlichen Überlieferungen gab es bis zum 19. Jahrhundert etwa 300 derartiger Massenvergiftungen.

14. Natürliche Giftstoffe

14.1.	Gifte pflanzlichen Ursprungs	15
14.1.1.	Alkaloide	15
14.1.1.1.	Nikotin	15
14.1.1.2.	Strychnosalakloide	16
14.1.1.3.	Atropin	17
14.1.1.4.	Akonitin	18
14.1.1.5.	Kurarin	19
14.1.2.	Pikrotoxin	20
14.1.3.	Pilztoxine	21
14.2.	Gifte tierischen Ursprungs	23
14.2.1.	Insektengifte	23
14.2.2.	Schlangentoxine	23
14.2.3.	Skorpiontoxine	25
14.2.4.	Froschtoxine	25
14.2.5.	Giftstoffe von Meerestieren	26
14.2.5.1.	Murexin	27
14.2.5.2.	Seneziolylcholin	27
14.2.5.3.	Nereistoxin	28
14.2.5.4.	Weitere Toxine von Meerestieren	28

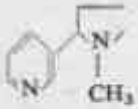
14. Natürliche Giftstoffe

Natürliche Giftstoffe von Pflanzen und Tieren sind seit langem bekannt und wurden sowohl für kriegerische Zwecke (Pfeilgifte usw.) als auch in der Medizin angewandt, noch bevor überhaupt ihre Isolierung möglich und ihre Zusammensetzungen bekannt wurden. Viele natürliche Giftstoffe sind noch heute in ihrer Zusammensetzung und Konstitution nicht restlos aufgeklärt. Die natürlichen Giftstoffe werden in der Pflanze, im Tier und in den Mikroorganismen in vielfältiger Weise gebildet. Nicht in allen Fällen konnten bisher die sich dabei abspielenden biochemischen Vorgänge aufgeklärt werden. Viele sind giftiger oder ebenso giftig wie synthetische Gifte. Bei den interessierenden Substanzen handelt es sich um Alkaloide oder Toxine, von denen einige synthetisch darstellbar bzw. nach ihrem Modell Analoge herstellbar sind. Alle als Toxinkampfstoffe bereits behandelten Substanzen sind zugleich als Sabotagegifte zu betrachten.

14.1. Gifte pflanzlichen Ursprungs

14.1.1. Alkaloide

14.1.1.1. Nikotin



(14.1)

3-N-Methyl-pyrrolidyl-(2')-pyridin

Das Nikotin wird in den Wurzeln der Tabakpflanze (Nicotiana tabacum) aufgebaut und von dort in die Pflanze transportiert. Der Nikotingehalt der Pflanze schwankt je nach Sorte zwischen 0,5% und 8%. Nikotinreiche Pflanzen, die besonders zur Nikotingewinnung und zur Herstellung von Tabaklaugen angebaut werden, können bis zu 15% enthalten.

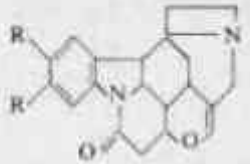
Nikotin ist synthetisch darstellbar. Der Bedarf wird im allgemeinen durch das natürliche Produkt gedeckt. Es ist ein farbloses Öl, das an der Luft braun wird. Im reinsten Zustand ist es geruchlos, Kp 246 °C (teilweise Zersetzung); F unter −30 °C.

In Wasser und in organischen Lösungsmitteln ist Nikotin löslich. Es ist wasserdampfflüchtig. Mit Säuren bildet es salzartige Verbindungen. Durch Oxydation entsteht die Nikotinsäure (Pyridin-3-karbonsäure).
Nikotin dringt schnell in die Haut und Schleimhäute ein. Besonders gefährlich ist es, wenn es in offene Wunden gelangt.
Die letale Dosis an Kaninchen (i.v.) beträgt 6 mg/kg. Manche Tiere wie Ziegen und Rehe sind gegenüber Nikotin immun. Die für Menschen tödlich wirkende Menge wird auf 50 bis 100 mg geschätzt. Bereits 3 bis 5 mg rufen starke Vergiftungserscheinungen wie Atemnot, schwere Krampfzustände, Ohnmachtsanfälle, die 3 oder mehr Tage andauern, hervor. Nikotin wirkt auf das zentrale Nervensystem. Auf Grund seiner Wasser- und Fettlöslichkeit kann es zur Vergiftung von Nahrungs- und Genußmitteln dienen.

14.1.1.2. Strychnosalkaloide

Die indische Brechnuß (Strychnos nux vomica) und zahlreiche andere Strychnosarten enthalten neben anderen Alkaloiden das Strychnin und Bruzin (2 bis 3%). Beide Alkaloide vom Indoltyp sind miteinander verwandt.

Das Bruzin stellt das Dimethoxyderivat des Strychnins dar.

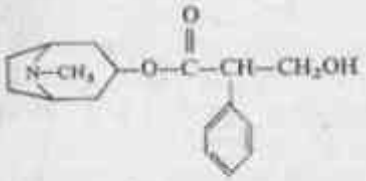


Strychnin R = H
Bruzin R = OCH_3 (14.2)

Beide Alkaloide lassen sich synthetisch darstellen. Strychnin und Bruzin sind farblose, bitter schmeckende Kristalle; Schmelzpunkt: Strychnin 268 °C, Bruzin 178 °C.
In Wasser und organischen Lösungsmitteln lösen sie sich begrenzt. Besser lösen sich Strychninnitrat und -sulfat, beides farblose Kristalle. Ihre Lösungen reagieren neutral. Sie schmecken bitter.
Strychnin bildet mit Alkalien unter verschärften Bedingungen Tryptamin. Durch Einwirkung konzentrierter Schwefel- und Chromsäure verfärbt sich das Strychnin blauviolett.
Beide Alkaloide ähneln in ihrer toxischen Wirkung dem Tetanustoxin. Strychnin steigert die Sinnesempfindungen und die Reflexerregbarkeit. Bei höheren Dosen treten später Angst, Zittern, Sprachstörungen, schmerzhafte Steifheit der Muskeln, Nackenstarre (der Kopf wird nach hinten gezogen) und Gesichtsverzerrungen auf. Durch äußere Reize (Geräusche, Licht) tritt augenblicklich der erste «Starrkrampf» auf. Erschöpfung und zentrale Lähmung des Atemzentrums haben den letalen Ausgang der Vergiftung zur Folge. Die dem Tod vorausgehenden Krämpfe steigern sich ständig. Sie sind äußerst schmerzhaft und qualvoll.

Dosen ab 15 mg können bei Erwachsenen, ab 5 mg bei Kindern tödlich sein. Unbedingt tödlich wirken 100 bis 300 mg. Bei Dosen um ein Gramm tritt der Tod binnen 30 min durch Lähmung des Atemzentrums ein.
Wegen seiner starken Giftigkeit war Strychnin lange Zeit ein beliebtes Mordgift, das vor allem in Konfekt, Süßwein, Oblaten und ähnlichem zu diesem Zwecke benutzt wurde.
Bruzin ist etwa 8- bis 40mal weniger giftig als Strychnin. Beide sind zur Vergiftung gesüßter Lebens- und Genußmittel geeignet.

14.1.1.3. Atropin

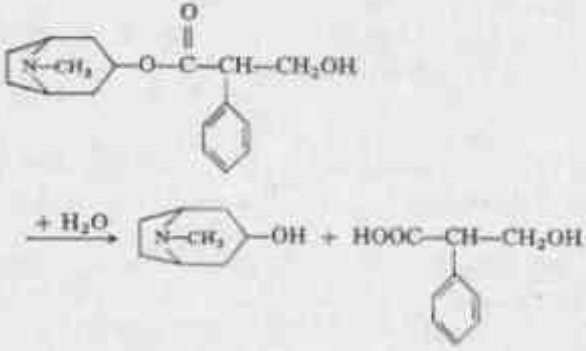


(14.3)

(±)-Hyoszyamin,
Tropansäuretropinester

Atropin kommt in der Tollkirsche (Atropa belladonna) vor; das optisch aktive (−)-Hyoszyamin tritt außerdem in anderen Solanaceen (Bilsenkraut, Skopoliaarten, Alraune) auf. Atropin und (−)-Hyoszyamin sind isomer und unterscheiden sich nur darin, daß das letztere als Säurekomponente die optisch aktive Tropansäure enthält. Die Hauptwirkung des Atropins wird dem Gehalt an (−)-Hyoszyamin zugesprochen. Atropin ist synthetisch darstellbar.

Atropin bildet farblose, nadelförmige Kristalle, die sich in Wasser begrenzt lösen. Es hat einen widerlich bitteren, scharfen Geschmack. In organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Chloroform) und in fetten Ölen ist es löslich.
Das weiße kristalline Atropinsulfat löst sich in Wasser und Alkohol gut, nicht in Äther und Chloroform; Schmelzpunkt: Atropin 115 °C, (−)-Hyoszyamin 168,5 °C, Atropinsulfat 183 °C.
Die wäßrigen Atropinlösungen reagieren schwach alkalisch. Bei Erwärmung erfolgt Hydrolyse in Tropin und Tropansäure. Atropin ist oxydierbar.



(14.4)

Atropin bzw. Hyoszyamin in kleinen Dosen regen das Zentralnervensystem an, durch größere wird es gelähmt. Oral aufgenommen wird es im Magen-Darm-Kanal schnell resorbiert.

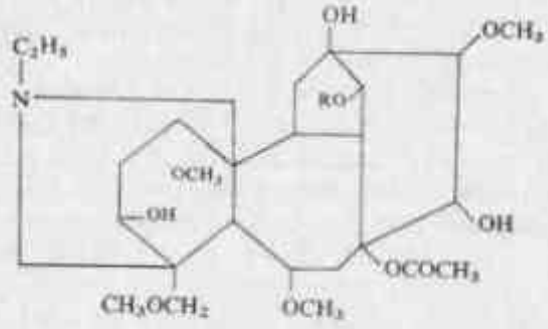
Die subkutane letale Dosis für Menschen liegt bei 15 mg/kg Körpergewicht. Abhängig von den verabfolgten Dosen treten nach HAUSSCHILD folgende Symptome auf:

0,5 mg	Trockenheit der Haut, Herzverlangsamung;
0,5 bis 1 mg	Trockenheit im Mund, Durst;
1 bis 2 mg	Pupillenerweiterung, Herzbeschleunigung;
3 bis 5 mg	Unruhe, Muskelschwäche, Schluckbeschwerden, Kopfschmerzen;
7 mg	maximale Pupillenerweiterung, muskuläre Inkoordination;
> 10 mg	Apathie, Halluzinationen, delirante Zustände, Bewußtlosigkeit;
> 100 mg	Atemlähmung.

Charakteristisch für die Atropinvergiftung sind eine heiße, scharlachrote Haut, Temperaturanstieg, Zittern der Glieder und ihre ständige Bewegung. Die Wirkung auf das zentrale Nervensystem äußert sich in Rededrang, Tanzen, Lachanfällen, Raserei und Tobsucht. Das Atropin wirkt als Psychotomimetikum.

Therapeutisch wird das Atropin zur Unterdrückung der Muskarin- und Nikotinwirkung der Azetylcholinanhäufung bei Vergiftungen durch phosphororganische Verbindungen als Antidot angewandt und ist Bestandteil medizinischer Schutzpäckchen.

14.1.1.4. Akonitin



R: C_6H_5CO-

(14.5)

Das Akonitin kommt in verschiedenen Akonitumarten, z. B. im echten blauen Eisenhut, vor. Es ist eines der stärksten Pflanzengifte.

Die farblosen, tafelförmigen, geruchlosen Kristalle (F 197 bis 198 °C) sind in Wasser fast unlöslich, löslich in organischen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther). Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch. Die Salze sind in Wasser besser löslich.

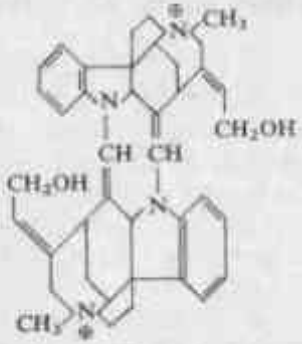
Das Akonitin wird in Wasser, durch Alkalien und Säuren, besonders bei Erwärmung zersetzt. Durch Alkalilaugen spalten sich die Azetyl- und Benzoylgruppe ab, und es entsteht das Akonin.
Akonitin regt zunächst die Atmung an, die sich später unter Umständen bis zum Atemstillstand verlangsamt. Nach der Resorption des Giftes wird der gesamte Körper von einem Kribbeln (Ameisenlaufen) befallen, es folgen Frösteln und Schweißausbrüche, Kältegefühl, Lähmung der Skelettmuskulatur (Zunge, Gesicht), Erbrechen, Würgreiz und Steigerung der motorischen Unruhe. Der Vergiftete bäumt sich auf und wirft sich wieder hin. Das Bewußtsein bleibt bis zum Eintritt des Todes (Herzstillstand, Atemlähmung) erhalten. Der Tod kann schon binnen einer Stunde eintreten.
Die für Menschen tödliche orale Dosis soll etwa 2 bis 5 mg betragen. Für Pferde wird eine LD_{50} von 0,004 mg/kg, für Ratten von 0,11 mg/kg bei intravenöser Applikation angegeben.
Die deutsche faschistische SS führte während des zweiten Weltkrieges im Konzentrationslager Buchenwald an Häftlingen grausame Versuche mit Akonitinnitrat durch. Sie wurden durch Schützenwaffen am Oberschenkel mit Projektilen angeschossen, die mit dieser Substanz vergiftet waren.
Die ersten Symptome traten nach 20 bis 25 min auf (motorische Unruhe, leichter Speichelfluß). Der Speichelfluß verstärkte sich nach 40 min und wurde so stark, daß die Vergifteten ihn nicht mehr hinunterschlucken konnten (Würgreiz, Erbrechen). Die motorische Unruhe wuchs stark an (Aufbäumen, Hinwerfen, Verdrehen der Augen). Später ließ die Unruhe nach (Pupillenerweiterung). Der Tod dieser qualvoll gemordeten Menschen trat 121 bis 129 min nach Erhalt des Schusses ein.
Dieses Beispiel zeigt, daß derartige Alkaloide und andere Giftstoffe durch vergiftete Projektile angewandt werden können. Akonitin und seine verwandten Alkaloide (Akonitine) lassen sich als Sabotagegifte, besonders zur Vergiftung von Nahrungs- und Genußmitteln, die nicht warm zubereitet werden müssen, anwenden.

14.1.1.5. Kurarin

Kurarin ist als Pfeilgift seit dem 16. Jahrhundert bekannt. Es ist eine braune, in Wasser lösliche, bittere Masse, die aus den Rinden von Lianengewächsen (Strychnos toxifera, St. Castelnaei) durch wäßrige Extraktion gewonnen wird. Man unterscheidet zwischen dem Tubokurarin und dem wirksameren Kalebassenkurare. Es enthält die giftigsten Pflanzenalkaloide die bislang bekannt wurden.

Die Kurarealkaloide sind Indolabkömmlinge. Kalebassenkurare enthält zwei Alkaloidgruppen, eine mit etwa $C_{20}N_2$ und die andere mit etwa $C_{40}N_{2-4}$, wobei die letztere die größere Toxizität aufweist. Unter ihnen befinden sich das C-Kalebassin, C-Kurarin und die Toxiferine (C-Toxiferin-I, C-Dihydrotoxiferin). Die Toxiferine bzw. das *C-Alkaloid E* sind die giftigsten Kurarin-Bestandteile.

Dem *C-Toxiferin-I* wird folgende Konstitution zugeschrieben (WIELAND, PISTOR):



(14.6)

Es ist 5- bis 10mal giftiger als Akonitin. Das nicht gereinigte Kalebassenkurarin ist etwa 10mal weniger giftig. Die letale Dosis des Tubokurarinchlorids beträgt für Menschen 0,25 bis 0,4 mg/kg Körpergewicht. Es ist 10- bis 100mal weniger giftig als das Toxiferin bzw. C-Alkaloid E.

Kurarin wird im Magen-Darm-Kanal nicht abgebaut und nur langsam resorbiert. Im Harn bleibt es unverändert. Orale Dosen von Kurarin sind deshalb um ein Vielfaches weniger wirksam als bei anderen Applikationsarten. Sofern es nicht in zu großen Mengen enthalten ist, können mit Kurare vergiftetes Fleisch oder andere Nahrungsmittel verzehrt werden. Auf anderen Wegen oder über Fleischwunden in den Organismus gelangtes Kurare führt zur Depolarisation der Rezeptoren motorischer Endplatten und zur Lähmung. Sie ist reversibel. Die Kurarinlähmung beginnt bei der Gesichtsmuskulatur (anfangs die äußeren Augenmuskeln, dann Hals- und Nackenmuskulatur). In der Folge werden die Muskulaturen des Bauches, der Extremitäten und schließlich des Atemzentrums gelähmt. Subjektiv kommt es bei der Vergiftung zum Doppelsehen, zu Schluckbeschwerden, zum Herabsinken des Kopfes, zu Atembeschwerden und anderem. Die Wirkung tritt bei intravenösen Injektionen nach 2 bis 3 min ein.

Am wirksamsten sind Kurarin und seine Alkaloide, wenn sie durch kleine Wunden unmittelbar in den Blutkreislauf gelangen.

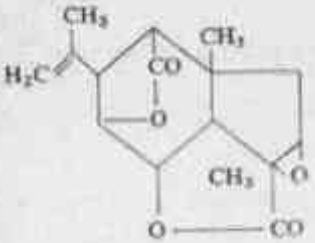
Zur Vergiftung von Nahrungs- und Genußmitteln sind die Kurarealkaloide nicht geeignet. Ihre Anwendung durch präparierte Projektile oder ähnliches ist möglich.

Weitere hochtoxische Alkaloide sind z.B. *Erytrophlein, Homatropin, Kolchizin, Konin, Physostigmin, Veratrin* und das *Anisatin.*

Das *Anisatin,* $C_{15}H_{20}O_8$ ist der aktive Bestandteil des Samens von Illicium anisetum. Die LD_{50} (i.p.) bei Mäusen beträgt 0,7 mg/kg. Der Tod tritt unter Krämpfen durch Atemlähmung ein. 0,04 mg/kg beeinflussen die Atmung und bewirken Krämpfe.

14.1.2. Pikrotoxin

Das Pikrotoxin ist Bestandteil des Samens (Kokkelskörner) einer in Asien verbreiteten Schlingpflanze (Anamirta cocculus). Die aktivste Komponente des Toxins ist das Pikrotoxinin.

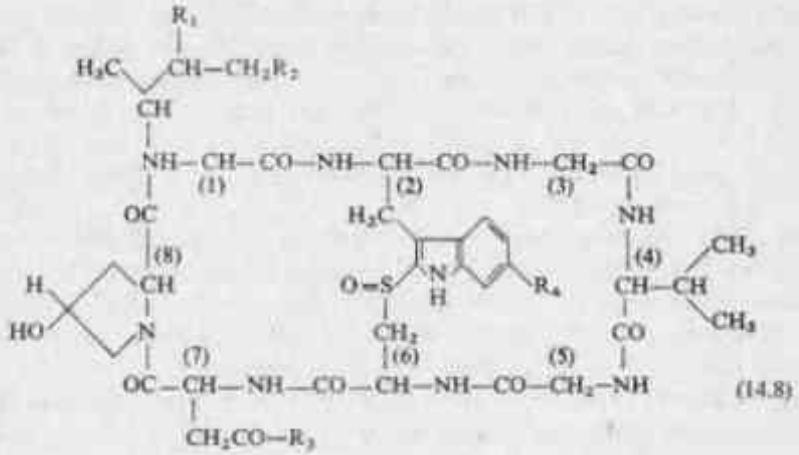


(14.7)

Es sind farblose, nadelförmige Kristalle mit bitterem Geschmack (F etwa 200 °C), die sich in kaltem Wasser wenig, in kochendem besser lösen. Das Toxin ist in Alkohol löslich, nicht in Äther und Chloroform. Seine wäßrigen Lösungen reagieren neutral.
Nach oraler Aufnahme verspürt man Brennen im Mund. Es kommt zu Speichelfluß, Erbrechen, Durstgefühl; dem Vergifteten wird schwindlig, er hat Angst, ist verwirrt und verfällt einer Schlafsucht. Daneben treten Delirien und Krampfzustände auf, die Pupillen sind erweitert. Die tödliche Vergiftung endet durch Atemlähmung oder Erschöpfung.
Ein proteinhaltiges Toxin ist die aktive Komponente der Purpurrose (Seeanemone Actinia equina). Das chromatographisch angereicherte Produkt hatte bei Ratten i.v. die LD_{50} von 33,3 µg/kg Körpergewicht.
Das Toxin wirkt hämolytisch. Bei den vergifteten Tieren wurden Lungenödem und innere Blutungen festgestellt. Der Tod tritt durch Atemlähmung ein.

14.1.3. Pilztoxine

Die Giftträger der meisten Giftpilze sind heute strukturell bekannt. Am giftigsten sind die *Phallotoxine* und *Amatoxine*, die aktiven Substanzen des grünen Knollenblätterpilzes (Amanita phalloides) und seiner weißen Verwandten (A. verna, A. virosa). Es sind zyklische Polypeptide, die säureamidartige Aminokarbonsäuren enthalten und, wie die Konstitution der Amatoxine zeigt, um einen Indolkern angeordnet sind.



(14.8)

Sie enthalten unter anderem (−)-Alanin, (−)-Threonin, (−)-Zystein, (−)-Tryptophan, (−)-Oxypyrolin und Leuzine.
Die Phallotoxine sind über das 10fache weniger giftig als die giftigsten Amatoxine. Nach WIELAND zählen zu den giftigsten Amatoxinen:

		R_1	R_2	R_3	R_4	LD_{50} (i.p., Mäuse) mg/kg
I	α-Amanitin	OH	OH	NH_2	OH	0,3
II	β-Amanitin	OH	OH	OH	OH	0,4
III	γ-Amanitin	OH	H	NH_2	OH	0,5
IV	ε-Amanitin	OH	H	OH	OH	
V	O-Methyl-α-amanitin	OH	OH	NH_2	OCH_3	0,2
VI	Desoxo-α-amanitin	wie (I), ohne O am S-Atom			(OCH_3)	1,0

V und VI sind Derivate der natürlichen Toxine.
Um synthetisch giftige Amatoxine zu erhalten, ist Voraussetzung, daß die 8 Aminosäuren des natürlichen Amanitins als Ring erhalten bleiben, der zwischen den Aminosäuren (2) und (6) durch eine den Indolring enthaltene Brücke als Sulfoxid oder in Thioätherstruktur geteilt ist. Amatoxine sind synthetisch darstellbar.
Die Phallatoxine Phalloidin und Phalloin führen sehr schnell zu schweren Leberschädigungen, während Leber und Nieren durch die Amatoxine langsamer angegriffen werden.
Das *Amanitin* ist eine kristalline Substanz (F 245 °C). In 100 g frischen Pilzen sind 10 mg Phalloidin, 8 mg α-Amanitin und 5 mg β-Amanitin enthalten.
Die Pilztoxine werden im Darm nicht abgebaut. Sie behalten ihre Aktivität nach dem Trocknen der Pilze und nach dem Kochen. Im Organismus wirken sie als Gesamtmolekül oder in räumlich-strukturell besonders angeordneten Molekülgruppen.
Die Vergiftung tritt nach einer mehrstündigen Latenzzeit auf und äußert sich mit Erbrechen, Durchfällen, kolikartigen Bauchkrämpfen, beschleunigter Atmung und Bewußtlosigkeit. Der Tod tritt durch schwere Leber- und Nierenschädigungen nach 2 bis 5 Tagen ein.
In ihrer Toxizität sind die Amatoxine mit den phosphorylierten Thiocholinestern vergleichbar. Da sie hydrolytisch und thermisch beständig sind, eignen sie sich als Sabotagegifte vor allem zur Vergiftung von Wasser, Nahrungs- und Genußmitteln.
Bei den aktiven Bestandteilen anderer Giftpilze handelt es sich meist um Alkaloide. Das Gift des Fliegenpilzes, *Muskarin*, ist eine leicht zerfließbare kristalline Masse (100 g Pilze enthalten etwa 16 mg). Seine LD_{50} (i.v., Mäuse) beträgt 0,23 mg/kg. In wäßrigen Lösungen reagiert es alkalisch.

Aus einem der Aspergillusarten (Gießkannenschimmel) konnte ein etwas weniger giftiger Metabolit, das *Viridittoxin*, als kristalline grüne Substanz isoliert werden ($C_{34}H_{50}O_{22}$, F 242 °C). Es soll eine LD_{50} (i.p., Mäuse) von 2,8 mg/kg Mäuse haben.

14.2. Gifte tierischen Ursprungs

14.2.1. Insektengifte

Das bekannteste und wirksamste Insektengift ist das *Kantharidin* (F 218 °C).

(14.9)

Es ist ein Derivat der Zyklohexandikarbonsäure und kommt in den sogenannten spanischen Fliegen (Lytta vesicatoria) vor. Die kristalline, in kaltem Wasser wenig lösliche Verbindung ist synthetisch darstellbar. Sie löst sich gut in Fetten und Ölen.
Die für Menschen letale Dosis liegt bei 40 bis 80 mg. Nach oraler Aufnahme kommt es zum Speichelfluß, Brennen, zur Blasen- und Schorfbildung im Munde (schwere Schleimhautschädigungen) starkem Durstgefühl, Übelkeit, blutigem Erbrechen, blutiger Stuhl und Urin (Hämorrhagie), starken Schmerzen in den Nieren, der Harnröhre und Blase, zu Gebärmutterblutungen und Vergrößerung des Geschlechtsgliedes (Priapismus). Das Aussetzen der Harnabsonderung führt zu schweren Nierenschädigungen. Der Tod tritt unter Krämpfen in der Blasen-Nieren-Gegend ein.
In Öl gelöst, erzeugen etwa 0,1 mg auf der Hautoberfläche große Blasen; auf Schleimhäuten kommt es zu schmerzhaften nekrotischen Zerstörungen.
Kantharidin ist als Homizidgift bekannt. In fetthaltigen Lebensmitteln könnte es als Sabotagegift angewandt werden.

14.2.2. Schlangentoxine

Es sind etwa 300 bis 400 Giftschlangenarten bekannt. Wenn man die giftigen Seeschlangen dazuzählt, erhöht sich die Anzahl beträchtlich. Die Schlangengifte haben keine einheitliche Zusammensetzung und bestehen aus einem Gemisch biologisch hochaktiver Polypeptide und Proteine, die in geringen Mengen Alkalisalze, Magnesium und Zink enthalten können. Sie enthalten große Mengen von eiweiß- und fettspaltenden Fermenten. Bis auf wenige Ausnahmen ist es heute kaum gelungen, die Fermente aus Schlangentoxinen in reiner Form zu isolieren, wohl aber festzustellen. Für die

enorme Giftwirkung macht man Gemische von kleinmolekularen, fermentfreien Polypeptiden oder Peptiden verantwortlich, wobei es nicht für ausgeschlossen gilt, daß die Enzyme den Wirkungsmechanismus dieser Peptide einleiten und fördern.
Teilweise konnten in Schlangengift bis zu 20 Aminosäuren ermittelt werden. Typisch für alle ist ein sehr hoher Zysteingehalt (bis zu 5,5% im Trockengift), der für die Giftwirkung mit verantwortlich gemacht wird.
Wegen der großen Unterschiede in ihren Zusammensetzungen rufen Schlangengifte auch kein einheitliches Vergiftungsbild hervor.
SLOTTA teilt die Schlangengifte nach ihrer Wirkung in 3 Gruppen.
– *Gifte mit neurotoxischer Wirkung*
Diese haben eine Wirkung, die der Kurarelähmung ähnelt und sich in einer Lähmung der Atmungsmuskulatur äußert und den Tod durch Atemstillstand herbeiführt.
Ein typisches Schlangengift dieser Gruppe ist das Neurotoxin, ein kleinmolekulares, stark basisches Polypeptid der indischen Kobra (Naja naja), auch als indisches Kobratoxin bezeichnet.
Neben der Wirkung auf periphere Nervenendigungen treten bei diesen Giften zentrale Störungen auf, die sowohl Gehirnzentren wie auch Atemzentren in Mitleidenschaft ziehen; so führt das Gift der Klapperschlange, das Crotoxin, das das hochgiftige Crotactin enthält, unter anderem zur Erblindung.
– *Gifte, die auf den Kreislauf wirken*
Nach der Vergiftung tritt bei diesen durch Freisetzung biogener, auf den Kreislauf wirkender Substanzen Blutdrucksenkung auf. Kobratoxine und die Gifte der Vipern sind außerdem herzwirksam.
– *Gifte mit lokaler Wirkung*
Für diese Gifte ist typisch, daß sie auf Blut- und Gewebezellen wirken, zu Nekrosen und zu Blutungszuständen führen, die dann an den Bißstellen bzw. an den Stellen des Eindringens in die Haut auftreten.
Rohe Schlangengifte sind klare oder milchigtrübe, farblose oder goldgelbe Flüssigkeiten, die bei längerem Stehen gerinnen und sich gut in Wasser lösen. Wegen ihres hohen Wassergehalts werden sie lyophiliert. Die Trockensubstanz ist pulverförmig und läßt sich ohne wesentliche Toxizitätsverminderung mehr als 20 Jahre aufbewahren.
Das *Neurotoxin* der Kobra hat eine Molekularmasse von etwa 10000 (6000), das *Crotoxin* von 12000 (18000). Im Neurotoxin sind 13 Aminosäuren, im Crotoxin 18 enthalten. Als empirische Formel für das Crotoxin wird $C_{1230}H_{1776}O_{432}N_{328}S_{36}$ angegeben.
Die für Menschen tödliche Dosis der Trockensubstanz vom Gift der Klapperschlange wird auf etwa 24 mg, für das Vipergift auf 70 mg geschätzt. Der Eintritt des Todes ist von der aufgenommenen Dosis abhängig und erfolgt bei kleinen Dosen binnen 8 Stunden, bei größeren binnen einer Stunde.
Wesentlich giftiger als die Gifte von Landschlangen sind die von Seeschlangen. Die an Mäusen ermittelten letalen Dosen sind bei Seeschlangengiften etwa 10mal kleiner.

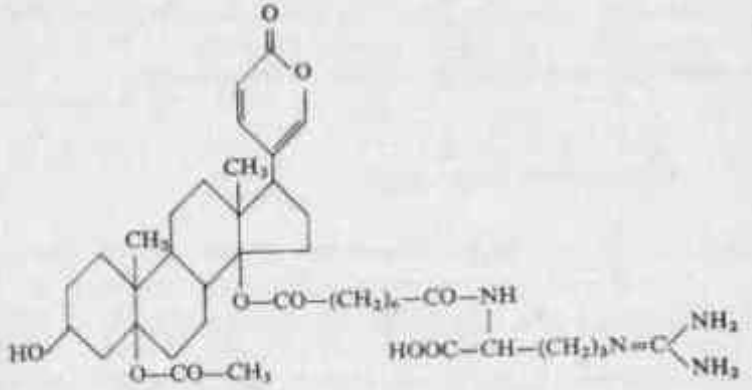
Bei Tieren wurde für das Crotoxin bzw. dessen Hauptfraktion eine LD_{50} von 0,11 mg/kg i.v. und 0,5 mg/kg s.c. bei Mäusen ermittelt. Beim Gift der Naja naja hatte die Fraktion, die das Neurotoxin enthält, bei Ratten s.c. eine LD_{50} 0,295 mg/kg. Für das α-Toxin des Kobratoxins wird die LD_{50}, i.v., $< 0{,}05$ mg/kg angegeben. Es ist ein einfaches Polypeptidmolekül und enthält 61 Aminosäurereste.

14.2.3. Skorpiontoxine

Besonders gefährlich sind die Giftstoffe tropischer Skorpione. Die Toxine sind im Hinterstachel der Tiere enthalten. Sie werden leicht resorbiert und verursachen Muskelkrämpfe der Hals- und Kaumuskeln, Speichelfluß und Lungenödem nach 2 bis 3 h. Es sind Polypeptide. So enthalten nordamerikanische Skorpionarten vor allem neurotoxische Komponenten mit Molekularmassen um 15000. Bei Mäusen beträgt die LD_{50} 0,5 mg/kg. Von einem Tier sind bis zu 4 mg Trockensubstanz erhältlich. Mit 0,5 mg des Giftes des nordamerikanischen Dickschwanzskorpions lassen sich etwa 200 Meerschweinchen töten.

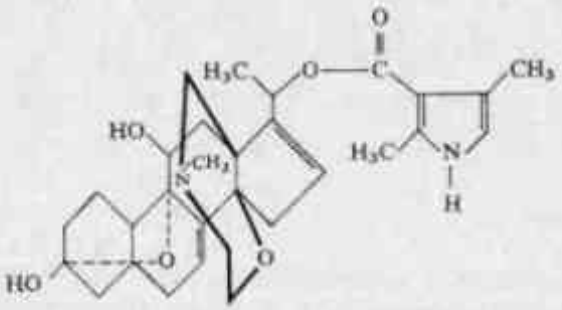
14.2.4. Froschtoxine

Verschiedene Froscharten scheiden mit ihren Hautsekreten hochgiftige Toxine aus, die pharmakologisch-toxisch unterschiedlich wirksam sind. Im wesentlichen handelt es sich dabei um Toxine, die sehr stark herzwirksam sind, und um solche, die neurotoxisch wirken. In den letzten Jahren gelang es, durch teilweise Synthesen artenähnliche Toxine herzustellen. Unter den Giften von Fröschen befindet sich das *Batrachotoxin*, das zu den giftigsten Stoffen tierischen Ursprungs gezählt wird.
Starke Herzgifte sind das *Bufotoxin* und das *Atelopidtoxin*. Behringer (1943) schrieb dem Bufotoxin, eines der aktiven Bestandteile der Erdkröte, folgende Konstitution zu:



(14.10)

Es sind nadelförmige, bitter schmeckende Kristalle, die bei 204 °C unter Zersetzung schmelzen. Die Herzwirksamkeit des Toxins ist mit der der pflanzlichen Herzglykoside, Strophantin oder Scillaren vergleichbar.
Das Bufotoxin wird vom Körper sehr schnell resorbiert. Die Vergiftung führt zur Steigerung des Blutdrucks, zur Erhöhung der Herzfrequenz, zu Brechreiz und Krämpfen. Der Tod tritt durch Kammerflimmern ein. Die für Katzen letale Dosis i. v. beträgt 0,3 mg/kg Körpergewicht.
Ein wirksameres Toxin ist das aus der Haut von Fröschen der Atelopus-Gattung. Ein Konzentrat des dialysierbaren Atelopidtoxins, das sich als ein starkes Herzgift erwies, hatte für Mäuse eine mittlere letale Dosis i. p. von 0,016 mg/kg Körpergewicht.
Das neuro- und kardiotoxische Batrachotoxin



(14.11)

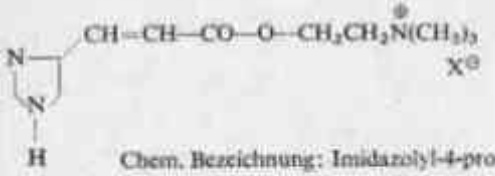
ist die aktive Substanz des Kokoigiftes, das im Hautsekret des kolumbianischen Pfeilgiftfrosches (Phyllobates aurotaenia) enthalten ist. Neben dem Batrachotoxin enthält das Gift das Isobatrachotoxin und ein Batrachotoxinin A. Das Kokoigift ist eine Base, die in halogenierten Alkanen wie Chloroform löslich ist.
Das Batrachotoxin ist eine Steroidalkaloid. Es blockiert die motorischen Endplatten. Durch Atemlähmung tritt der Tod unter starken Krämpfen ein. Die mittlere wirksame Dosis soll unter 0,5 µg/kg liegen. Die für Menschen letale Dosis als LD_{50} wird auf 2 µg/kg geschätzt. Bei Mäusen beträgt die LD_{50} 1,15 bis 2,7 µg/kg, für das Batrachotoxinin A wird sie mit 0,1 bis 0,3 µg/kg angegeben.

14.2.5. Giftstoffe von Meerestieren

Die giftigsten Toxine von marinen Organismen, das Tetrodotoxin und das Saxitoxin, werden in der einschlägigen Literatur als potentielle Toxinkampfstoffe angeführt. Darüber hinaus ist in den letzten Jahren eine relativ große Zahl der Giftstoffe verschiedener Meerestiere untersucht und teilweise aufgeklärt worden, die wegen ihrer Giftigkeit militärisches Interesse finden könnten. Die marinen Organismen produzieren entsprechend ihrer Art Giftstoffe sehr unterschiedlicher Zusammensetzung wie

Cholinester, Polypeptide, Proteine, kompliziert aufgebaute heterozyklische Systeme, aber durchaus auch einfach aufgebaute Amine.

14.2.5.1. Murexin



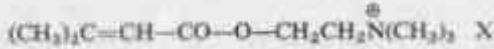
(14.12)

Chem. Bezeichnung: Imidazolyl-4-propansäurecholinester

Das Murexin ist ein Imidazolderivat und wird aus Purpurschnecken (Muricidae) isoliert. Es ist synthetisch herstellbar.

Seine pharmakologische Wirkung gleicht der anderer Cholinderivate. Murexin wirkt erregend auf Ganglien und blockiert die nervale Reizübertragung. Durch Polarisierung der motorischen Endplatten sind die Effekte denen der Störung des ACh-Stoffwechsels durch die ChE-Hemmung gleich. Murexin wird durch ChE nicht hydrolysiert.
Murexinvergiftungen führen zur Lähmung der Skelettmuskulatur. Der tödliche Ausgang der Vergiftung ist die Folge der Lähmung der Atemmuskulatur.

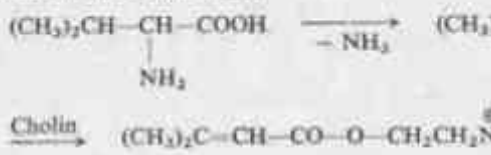
14.2.5.2. Seneziolylcholin



(14.13)

Chem. Bezeichnung: 3-Methylbuten-(2)-säurecholinester; β, β-Dimethylakrylsäurecholinester

Seneziolylcholin wird aus den Gastropoden Thais floridiana isoliert. In diesen wird es wahrscheinlich aus Valin und Cholin nach

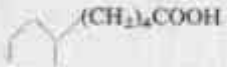


(14.14)

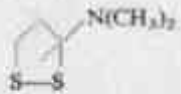
gebildet.
In alkalischen Lösungen zerfällt das Seneziolylcholin unter Bildung der wasserdampfflüchtigen Akrylsäure.
Das toxische Prinzip entspricht dem des Murexins. ChE spaltet das Toxin nicht oder nur unbedeutend.

14.2.5.3. Nereistoxin

Das Nereistoxin ist eine der Liponsäure, 6,8-Thiooktansäure (14.15), verwandte Verbindung, in der ein Dithioäther ringförmig mit einer Dimethylaminogruppe verbunden ist und die Struktur (14.16) hat.



(14.15)



(14.16)

Es handelt sich um ein sehr starkes Neurotoxin, das im marinen Ringelwurm Lumbriconeris heteropada vorkommt. Die Vergiftung führt zur Pupillenverengung, zu Speichel- und Tränenfluß sowie zu Muskelkontraktionen. Die für Kaninchen letale Dosis s.c. beträgt 1,8 mg/kg. Verglichen mit anderen Toxinen liegt sie relativ hoch.

14.2.5.4. Weitere Toxine von Meerestieren

Petermännchenfisch-Toxin wird vom Trachinus draco aus den Hautdrüsen ausgeschieden. Schon bei Berührung mit dem Fisch führen die Stiche der Stacheln der Rückenflossen zu nekrotischen Hautschädigungen. Das Gift wird sehr leicht vom Organismus resorbiert. Die allgemeine Giftwirkung äußert sich in Atemnot, Schwindelgefühl, Schweißausbrüchen, delirischen Zuständen und Krämpfen. Derartige Kontaktvergiftungen führen selten zum Tod. Unverdünnt töten 100%ig $4 \cdot 10^{-4}$ cm³ Toxin Mäuse binnen 24 h. Das Toxin ist bei −60 °C mit Glyzerinzusätzen mindestens 2 Jahre lagerbeständig. Durch Alkohol, Säuren und Laugen wird das Gift zerstört.
Maculotoxin ist ein dem Tetrodo- und Saxitoxin ähnelndes Neurotoxin, das aus den hinteren Speicheldrüsen des Tintenfisches Hapalochlaena maculosa ausgeschieden wird. Bei Ratten wurden Atemlähmung und Bradykardie nach Vergiftungen festgestellt.

Seeschlangentoxine
Einige Arten Seeschlangen sind giftiger als Landschlangen. Sehr starke Giftstoffe enthalten die Arten Laticanda (L. laticandata, L. colubrina, L. semifasciata). Das Gift der letztgenannten enthält drei Toxine, das Erabutoxin A, B und C. Alle 3 Toxine enthalten 62 Aminosäurereste und 4 Dithioätherbrücken. Die Toxine sind kristallin, ihre Molekulargewichte liegen bei 7000. Das Erabutoxin C hatte bei Mäusen i.m. eine LD_{50} von 0,13 µg/kg Körpergewicht. Diese Toxine wirken ähnlich wie Azetylcholin.
Palytoxin wurde aus einem Hohltier (Palythoa) aus der Familie Zoanthidae isoliert. Es ist eine nichtkristalline, weiße, sehr hygroskopische Substanz mit einer Summenformel von $C_{41}H_{73}NO_{20}$. Man zählt es zu den giftigsten Naturgiften. Das chromatographisch isolierte Toxin hatte bei Mäusen eine LD_{50} i.v. von 0,15 µg/kg und i.p. von 0,4 µg/kg.

15. Synthetische Giftstoffe

15.1.	Fluorkarbonverbindungen	31
15.1.1.	Struktur und Wirkung	32
15.1.2.	ω-Fluorkarbonsäuren	34
15.1.3.	ω-Fluorkarbonsäurealkylester	35
15.1.4.	ω-Fluoralkanole	37
15.2.	Karbamate	39
15.3.	Anorganische Giftstoffe	42

15. Synthetische Giftstoffe

Bereits unter den natürlichen Giftstoffen konnte mehrmals darauf verwiesen werden, daß viele von ihnen synthetisch darstellbar und eine große Zahl ihrer synthetischen Analogen stark giftige Verbindungen sind. Prinzipiell wäre eine Trennung nicht gerechtfertigt, wenn man den Ursprung dieser Verbindungen und besonders den Anfang der Forschungen auf diesen Gebieten verneinen würde. So gehen die Untersuchungen über Toxine von der Mikrobiologie aus und mit den Versuchen, sie synthetisch darzustellen, auf die Chemie über. Das trifft auf alle anderen Naturstoffe sinngemäß zu. Die Herstellung synthetischer Giftstoffe, wie auch die der meisten chemischen Kampfstoffe, waren von Beginn an mit der Chemie und der chemischen Toxikologie verbunden. Erst später fand man, daß diese oder jene Verbindung wirksamer Bestandteil eines natürlich vorkommenden Giftstoffs war. Das trifft auch auf die hier behandelten Fluorkarbonverbindungen, genauer auf Natrium- und Kaliumfluorazetat, zu, die das toxische Prinzip von Dicephalatum cymosum sind, eine aus Südafrika gut bekannte Pflanze. Auch wissen wir, daß die Blausäure, die großindustriell produziert wird, in etwa 300 bis 400 verschiedenen Pflanzen vorkommt.
In diesem Kapitel sind daher solche Verbindungen oder Verbindungsgruppen erfaßt, die von dieser Betrachtung aus synthetische Gifte sind. Es sind starke Giftstoffe und als solche geeignet, militärisch zur Vergiftung von Menschen und Nutzvieh verwendet zu werden, sei es als Sabotagegifte und unter Umständen auch als Gefechtskampfstoffe. Das letztere trifft allerdings nur auf die organischen Verbindungen zu. Kaum eine der angeführten anorganischen Verbindungen besitzt Eigenschaften, um als Gefechtskampfstoff in Frage zu kommen, obwohl auch in dieser Hinsicht Versuche durchgeführt wurden.

15.1. Fluorkarbonverbindungen

Die Fluorkarbonverbindungen wurden zu Beginn des zweiten Weltkriegs in mehreren Ländern auf ihre Eignung als chemische Kampfstoffe geprüft. Die ersten organischen Fluorverbindungen stellte man schon vor der Jahrhundertwende her. Systematisch begann man das Gebiet der Fluorchemie vor etwa 50 Jahren zu bearbeiten. Nach dem zweiten Weltkrieg erfuhr es einen großen Aufschwung. Die Fluorchemie hat Eingang gefunden in der Plastchemie, ihre Produkte finden Anwendung als Farb- und Textilhilfsmittel, als Feuerlösch- und Kältemittel, in der Metallurgie, als Schädlingsbekämpfungsmittel usw.

Die hohe Toxizität bestimmter organischer Fluorverbindungen veranlaßte die militärchemische Forschung imperialistischer Staaten, solche Verbindungen herzustellen und auf ihre Verwendbarkeit als Kampfstoffe zu prüfen. Das geschah vor allem im faschistischen Deutschland und in Großbritannien vor und während des zweiten Weltkriegs. In die engere Wahl gelangten unter anderen dabei der Fluoressigsäuremethylester (15.1) und das 2-Fluoräthanol (15.2).

$$FCH_2COOCH_3 \tag{15.1}$$

$$FCH_2CH_2OH \tag{15.2}$$

Die ausgewählten Verbindungen erfüllen in nahezu idealer Weise die Bedingungen, die an Sabotagegifte gestellt werden. Sie sind beständig und nicht wahrnehmbar; ihre Mischbarkeit mit Wasser ist zum Teil gut. Sie sind hochtoxisch, und durch die Latenzzeit werden sie erst später wirksam. Sowohl die analytische als auch ihre histologische Erkennung ist schwierig, ebenso die Behandlung der Vergiftungen. Aus diesem Grunde wurden die Untersuchungen auf die mögliche Verwendung dieser Verbindungen als Sabotagegifte zur Vergiftung von Trinkwasser, Nahrungs- und Futtermitteln, Weideland und dergleichen gelenkt, wozu sich diese Verbindungen eignen.

15.1.1. Struktur und Wirkung

Organische Fluorverbindungen sind giftig oder nicht giftig. Voraussetzung für eine toxische Aktivität ist ihr Verhalten bei der Hydrolyse oder bei der Oxydation. Sie sind giftig, wenn die fluororganische Verbindung in der Lage ist, bei biochemischen Reaktionen die Fluoressigsäure, FCH_2COOH, bzw. deren Ion zu bilden. Das können Säuren, Amide, Säurehalogenide, Ester, Alkohole, Aldehyde, Äther und andere sein.
Saunders und andere stellten fest, daß sie nur dann sehr giftig sind, wenn es sich um Verbindungen mit der Grundstruktur

$$F(CH_2)_nCOX \tag{15.3}$$

handelt, in denen n eine ungerade Zahl ist (vgl. Tab. 15.1).
Diese Feststellung trifft auf fast alle fluororganischen Verbindungen zu, wenn sie zur Bildung des Radikals FCH_2CO- neigen. Jegliche Substitution am α-Kohlenstoffatom dieses Radikals führt zur Verminderung oder zur Beseitigung der toxischen Aktivität, auch wenn es sich um ein zweites oder drittes Fluoratom handelt.
Der auffallende Wechsel der Toxizität innerhalb einer homologen Reihe wird mit der Knoopschen Theorie der β-Oxydation von Fettsäuren im Organismus verglichen, bei der die ω-Fettsäuren schrittweise einen Abbau zur Essigsäure erfahren.

$$\begin{array}{l} RCH_2CH_2COOH \xrightarrow[-H_2]{} RCH{=}CHCOOH \\ \xrightarrow[-H_2]{+HOH} RCOCH_2COOH \xrightarrow{+HOH} RCOOH + CH_3COOH \end{array} \tag{15.4}$$

Parallel zu dieser β-Oxydation verläuft der Abbau der fluororganischen Verbindungen.

$$FCH_2CH_2CH_2COCH_2COOH \rightarrow FCH_2CH_2CH_2COOH + CH_3COOH$$
$$FCH_2CH_2CH_2COOH \rightarrow FCH_2COOH + CH_3COOH \qquad (15.5)$$

Die giftige Fluoressigsäure bildet sich nur bei Verbindungen mit n = ungerade Zahl. Verbindungen mit n = gerade Zahl und solche mit Verzweigungen werden nicht zur Fluoressigsäure abgebaut. Sie sind, wie die 4-Fluor-2,2-dimethylbutansäure, $FCH_2CH_2C(CH_3)_2—COOH$, ungiftig.

Da einige fluororganische Verbindungen die Regel der β-Oxydation nicht einhalten, werden noch andere Wirkungsprinzipien diskutiert.

Es gilt als gesichert, daß das toxische Prinzip der fluororganischen Verbindungen die Umwandlung der Fluoressigsäure in die Fluorzitronensäure ist.

$$FCH_2COOH \rightarrow \begin{array}{l} F—CH—COOH \\ \quad | \\ HO—C—COOH \\ \quad | \\ CH_2—COOH \end{array} \qquad (15.6)$$

Diese führt zur Blockierung des Trikarbonsäurezyklus. Nach Peters [Proc. Roy. Soc. London, Ser. B. *139* (1951/52), S. 943] besteht die Annahme, daß eine Konkurrenzhemmung des Enzyms Akonitase erfolgt, die an der Umwandlung von Zitronensäure in die iso-Zitronensäure beteiligt ist. Durch die Blockierung wird das Energieangebot unterbrochen und die normale Zellfunktion beeinträchtigt.

Die Anreicherung der Zitronensäure bewirkt außerdem die Bindung von Kalziumionen, was nervale und muskuläre Störungen auslöst.

Die Fluorkarbonverbindungen können nach Inhalation, nach Aufnahme in den Magen-Darm-Kanal und einige auch nach perkutaner Resorption wirken. Nach Latenzzeiten von 0,5 bis 6 h kommt es zur motorischen Unruhe, zum Erbrechen, zu Speichelfluß und zu epilepsieähnlichen Krämpfen, die sich periodisch wiederholen.

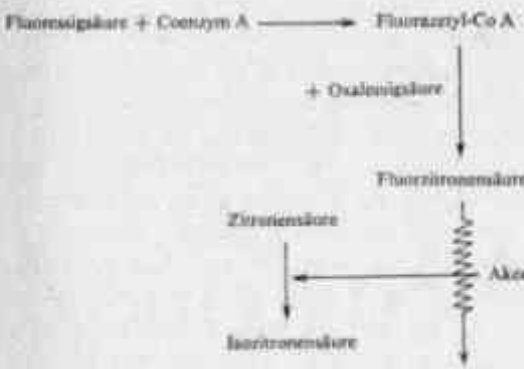


Bild 15.1
Die Hemmung des Zitronensäurezyklus durch Fluoressigsäure

Weitere Symptome sind unfreiwilliger Stuhl- und Urinabgang, eventueller Verlust des Sprechvermögens, tiefe Bewußtlosigkeit; durch starke Flüssigkeitsabsonderungen der Bronchialdrüsen kommt es zu Atembeschwerden. Der Tod tritt durch Herzstillstand ein, je nach Konzentration oder Dosis nach 3 h bzw. binnen 4 bis 5 Tagen. 75% der Vergiftungsfälle verlaufen tödlich.
Die Toxizität der in Betracht zu ziehenden Verbindungen ist annähernd gleich. Unabhängig von der Art der Verbindung liegt die für Menschen tödliche Dosis bei 2 bis 10 mg/kg Körpergewicht.
Besonderes Interesse kommt den ω-Fluorkarbonsäuren, ihren Estern und den ω-Fluoralkoholen zu.

15.1.2. ω-Fluorkarbonsäuren

$$F(CH_2)_nCOOH \qquad (15.7)$$

Wie Tabelle 15.1 zeigt, ist die Fluoressigsäure die giftigste Fluorkarbonsäure. Sie ist die toxisch-aktive Grundverbindung der Fluorkarbonsäurederivate. Es ist eine farblose, nadelförmige Kristalle bildende Verbindung, die bei 30°C schmilzt und bei etwa 167°C siedet. Die Fluoressigsäure löst sich in Wasser und Alkohol leicht.
Als Sabotagegift ist ihr Salz, das *Natriumfluoriazetat* (NFA), FCH_2COONa, ein kristalliner Stoff (F 76°C), besser geeignet. Es ist in Wasser löslich, in Alkohol nur begrenzt.

Tabelle 15.1 $F(CH_2)_nCOOH$

n	Kp	F	LD_{50} (Mäuse, i.p.)
	°C (Torr)	°C	mg/kg
1	167 ... 168 (760)	31 ... 32	6,6
3	60 ... 62 (2)		0,65
5	193 (762)		1,35
7	145 ... 148 (10)		0,64
9		49	1,5
11		60 ... 61	1,25
17		69	5,7
2			60
4			100
6			40
8			100
10			58

Die analoge Kaliumverbindung wurde aus der bereits erwähnten afrikanischen Pflanze Giftblaar (Giftblatt) isoliert. Nach einheimischen Erfahrungen genügen wenige Blätter der Pflanze, um Schafe, Ziegen und Rinder zu töten. Eine andere, ebenfalls in diesen Regionen beheimatete Pflanze, D. toxicarium, enthält in ihren Früchten die ω-Fluorölsäure und die ω-Fluorpalmitinsäure. Man benutzt den gepulverten Samen als Rattengift «Ratsbane». Diese Pflanzen wurden von den Einheimischen zur Zeit der Kolonisation zur Vergiftung von Brunnen, Quellen und Bächen sowie zur Herstellung von Pfeilgiften benutzt.

Oral wirken vom Natriumfluorazetat für Schafe 0,7 mg/kg, für Pferde 1,0 mg/kg und für Menschen 2 bis 10 mg/kg tödlich. Kleinere Dosen riefen bei Schafen keine erkennbaren Symptome hervor, erst weitere gleiche Dosen wirkten giftig.

Durch wenige Tropfen Fluoressigsäure in einem Eimer Wasser werden Pferde getötet. Hunde, die das Fleisch der vergifteten Pferde fraßen, starben daran.

Hergestellt wird die freie Fluoressigsäure durch Hydrolyse des Fluoressigsäureäthylesters im schwach alkalischen Medium nach

$$FCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{+\ HOH} FCH_2COOH + C_2H_5OH \qquad (15.8)$$

15.1.3. ω-Fluorkarbonsäurealkylester

$$F(CH_2)_nC\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ OR\end{matrix} \qquad (15.9)$$

Auch bei den Fluorkarbonsäurealkylestern bestätigt sich die Feststellung, daß die mit n = ungerade Zahl giftig sind (vgl. Tab. 15.2). Militärchemisch interessant sind die Fluoressigsäurealkylester, FCH_2COOR, und der Fluoressigsäure-2-fluoräthylester. Der letztere gehört zu einer Gruppe von Verbindungen, die im Vergleich zu den nichtsubstituierten Alkylestern eine höhere Toxizität aufweisen. Diese Fluorkarbonsäure-2-fluoräthylester stellte man im zweiten Weltkrieg mit der Absicht her, die toxischen Eigenschaften der ω-Fluoralkanole mit denen der ω-Fluorkarbonsäurealkylester zu verbinden.

Von Fluoressigsäurealkylestern kam im zweiten Weltkrieg der Fluoressigsäuremethylester in die engere Wahl als potentieller Kampfstoff.

Der *Fluoressigsäuremethylester* (Methylfluorazetat, MFA) ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, die sich in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Petroläther und Äther löst. Die Löslichkeit in Wasser beträgt 15%. Der Ester ist in jedem Verhältnis mit Schwefelyperit und anderen Kampfstoffen mischbar. Er erstarrt bei etwa −32 °C. Sein Dampfdruck beträgt bei 20 °C 15 Torr, die Sättigungskonzentration ist bei gleicher Temperatur 92 mg · l^{-1}. ρ bei 20 °C 1,1744 g · cm^{-3}.

Die Verbindung ist chemisch sehr stabil. In wäßriger Lösung wird sie langsam zu der gleichgiftigen Fluoressigsäure hydrolysiert.

$$FCH_2COOCH_3 + H_2O \rightarrow FCH_2COOH + CH_3OH \qquad (15.10)$$

Tabelle 15.2 $F(CH_2)_nCOOR$

n	R	Kp	LD_{50} Mäuse, s.c.[1])
		°C (Torr)	mg/kg
1	CH_3	105,5 (760)	15
3	CH_3	78,5 (100)	(0,7)
5	CH_3	70 ... 71 (1)	(1,6)
1	C_2H_5	117 ... 118 (760)	15
2	C_2H_5		200
4	C_2H_5	56 ... 60 (16)	160
5	C_2H_5	82 ... 84/14	4
7	C_2H_5	145 ... 150/12	9 (1,75)
9	C_2H_5	135 ... 138/10	10 (1,65)
10	C_2H_5	140 ... 141/11	100
11	C_2H_5	152 ... 153/11	20
1	FCH_2CH_2	158 (760)	8,5
5	FCH_2CH_2	103 ... 105 (14)	2,5
7	FCH_2CH_2	128 ... 130 (13)	7
9	FCH_2CH_2	145 ... 149 (12)	10

[1]) In Klammern: Mäuse, i.p.

Eine 15%ige wäßrige Lösung spaltet bei 23 °C nach 60 h nur 2,5% der Gesamtfluormenge ab, nach 14 Tagen etwa 50%. Die Ursache der geringen Hydrolysegeschwindigkeit erklärt sich aus dem stark polaren Charakter der C—F-Bindung, die einer Spaltung der C—O-Bindung entgegenwirkt.

Alkalien fördern die Hydrolyse. In einer 20%igen alkoholischen Alkalihydroxidlösung wird nach 20stündigem Kochen 50% hydrolysiert.

Säuren fördern die Esterhydrolyse nicht, so daß weder diese noch die Alkalilaugen geeignete Entgiftungsmittel wären.

Zu energischen Reaktionen kommt es mit wäßrigen, alkoholischen oder ätherischen Ammoniaklösungen. Es bildet sich nach

$$FCH_2COOCH_3 + NH_3 \rightarrow FCH_2C\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ NH_2\end{matrix} + CH_3OH \qquad (15.11)$$

Fluorazetamid, das ebenso giftig ist wie das MFA. Es sind bei 108 °C schmelzende, farblose, in Wasser zu etwa 15% lösliche Kristalle.

Analog bilden primäre Amine entsprechende toxische N-Alkylazetamide. Das nach

$$FCH_2COOCH_3 + CH_3NH_2 \rightarrow FCH_2C\overset{O}{\underset{NHCH_3}{<}} + CH_3OH \qquad (15.12)$$

mit Methylamin erhaltene α-Fluor-N-methylazetamid ist eine kristalline Verbindung (F 64 °C).

Durch starke Oxydationsmittel wird der Ester gespalten; so entstehen mit Chromschwefelsäure Kohlendioxid und Fluorwasserstoff.

$$FCH_2COOCH_3 + 6\,[O] \rightarrow HF + 3\,CO_2 + 2\,H_2O \qquad (15.13)$$

Oxydierend wirken auch Kaliumpermanganat und Salpetersäure. Hypochloritlösungen reagieren nicht mit MFA. Zu Reaktionen kommt es erst mit hochaktivchlorhaltigen Verbindungen.

Für Kaninchen beträgt die LD_{50} i.v. 0,25 mg/kg. Die Giftwirkung setzt bei Tieren nach 30 bis 60 min ein. Die von SAUNDERS durchgeführten Selbstversuche führten bei Konzentrationen von $1:10^6$ zu keinen Vergiftungen. Die gefährlichen Konzentrationen liegen oberhalb $1:10^5$.

Der Fluoressigsäuremethylester kann unter anderem durch Reaktion des Chloressigsäuremethylesters mit Kaliumfluorid hergestellt werden.

$$ClCH_2COOCH_3 + KF \rightarrow FCH_2COOCH_3 + KCl \qquad (15.14)$$

Die höheren ω-Fluorkarbonsäurealkylester sind gleichfalls farblose Flüssigkeiten, die sich chemisch analog dem MFA verhalten. Mit zunehmender C-Zahl nehmen ihre Wasserlöslichkeit und Reaktivität ab.

Der *Fluoressigsäure-2-fluoräthylester*, $FCH_2COOCH_2CH_2F$, ist eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit (ϱ bei 20 °C 1,29 g cm^{-3}), die bei −25,4 °C erstarrt. Sie und ihre homologen Verbindungen sind äußerst stabil, hydrolysieren nicht und reagieren erst mit starken Oxydationsmitteln, etwa mit Chromschwefelsäure. Mit Alkalialkoholaten bilden sie Kondensationsprodukte.

Am giftigsten von den Fluoräthylestern ist der ω-Fluorpentakarbonsäure-2-fluoräthylester. Die höhere Toxizität der Fluorkarbonsäure-2-fluoräthylester im Vergleich zu den nichtsubstituierten Estern, auch zum Fluoräthanol, wird auf die zwei aktiven Fluorgruppen im Molekül zurückgeführt und nicht allein auf einen hydrolytischen Abbau im Organismus nach

$$FCH_2COOCH_2CH_2F + H_2O \rightarrow FCH_2CH_2OH + FCH_2COOH \qquad (15.15)$$

15.1.4. ω-Fluoralkanole

$$F(CH_2)_nCH_2OH \qquad (15.16)$$

Die ω-Fluoralkanole sind etwa ebenso giftig wie die angeführten Fluorkarbonsäuren und ihre Ester (vgl. Tab. 15.3). Die niederen Fluorkalkanole sind farblose, in Wasser lösliche Flüssigkeiten. Sie lösen sich in organischen Lösungsmitteln, nicht in Petroläther.

Tabelle 15.3 $F(CH_2)_nCH_2OH$

n	Kp	LD_{50} (Mäuse, i.p.)
	°C (Torr)	mg/kg
2	102 ... 104 (760)	10
3	126 ... 128 (700)	46,5
4	52 ... 53 (11)	0,9
6	85 ... 86 (14)	1,24
8	106 ... 107 (10)	0,6
10	136 ... 137 (15)	1,0

2-Fluoräthanol (FEA), FCH_2CH_2OH, mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis. Es erstarrt bei −43 °C. ϱ beträgt bei 20 °C 1,104 g · cm^{-3}.
Im Wasser ist es beständig, seine aziden Eigenschaften sind stärker ausgeprägt als beim Äthanol. Es läßt sich schwer oxydieren, bei 100 °C bilden sich mit Mangan(IV)-oxid und Schwefelsäure nur 6% Fluoräthanol nach

$$FCH_2CH_2OH \xrightarrow[-\,HOH]{+\,[O]} FCH_2CHO \qquad (15.17)$$

Mit Kaliumpermanganat entsteht bei geringer Ausbeute Fluoressigsäure.
Die Reaktion mit überschüssigem Sulfurylchlorid ergibt bei 60 °C den ebenso giftigen und die oberen Atemwege reizenden Chlorsulfonsäure-2-fluoräthylester.

$$FCH_2CH_2OH + SO_2Cl_2 \rightarrow FCH_2CH_2OSO_2Cl + HCl \qquad (15.18)$$

Bei überschüssigem Fluoräthanol erhält man den weniger giftigen und nicht riechenden Bis-(2-fluoräthyl)-schwefelsäureester.

$$2\,FCH_2CH_2OH + SO_2Cl_2 \rightarrow (FCH_2CH_2O)_2SO_2 + 2\,HCl \qquad (15.19)$$

Phosgen und Fluoräthanol ergeben bei 0 °C den starken reizerregenden Chlorkohlensäure-2-fluoräthylester.

$$FCH_2CH_2OH + COCl_2 \rightarrow CO(Cl)(OCH_2CH_2F) + HCl \qquad (15.20)$$

In Gegenwart von Pyridin reagiert Fluoräthanol mit Phosphor(III)-chlorid zum Tris-(2-fluoräthyl)-phosphit, $P(OCH_2CH_2F)_3$, eine Verbindung, die auf das Zentralnervensystem deprimierend wirken soll.
Nach Saunders werden nach einer Expositionszeit von 10 min durch eine Konzentration von 0,29 mg · l^{-1} 62% der Versuchstiere (Kaninchen, Ratten, Meerschweinchen), durch 0,14 mg · l^{-1} 38% getötet. Für die gleiche Expositionszeit beträgt die LC_{50} bei

Tabelle 15.4

Anzahl der Tiere	Dosis (mg/Tier)	Anzahl der toten Tiere nach 2	4	6	12	18	24	48	72	96h	überlebende Tiere
25	0,08	–	2	5	1	2	6	2	1	1	5
30	0,1	1	2	16	14	5	8	–	–	–	–
20	0,5	2	6	–	4	–	7	–	–	–	–
10	1,0	1	1	1	3	3	1	–	–	–	–
5	2,0	1	–	3	1	–	–	–	–	–	–
15	5,0	2	–	10	–	1	2	–	–	–	–
5	10,0	–	4	1	–	–	–	–	–	–	–

MFA 0,1 mg · l^{-1} und für den Fluoressigsäure-2-fluoräthylester 0,05 mg · l^{-1}. Die Vergiftungen verliefen binnen 12 h tödlich.

Nach DUKELSKAJA sind die Sterbefristen, untersucht an weißen Ratten, dosisabhängig (vgl. Tab. 15.4).

Fluoräthanol kann unter anderem durch Kondensation von Fluorwasserstoff mit Äthylenoxid in Äthyläther bei 100 °C oder in Gegenwart katalytisch wirkender Wasserspuren nach

$$\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2—CH_2} + HF \rightarrow FCH_2CH_2OH \qquad (15.21)$$

hergestellt werden.

15.2. Karbamate

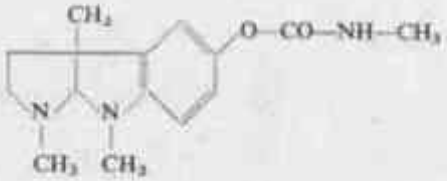
$$CH_3NHCOO—R \qquad (15.22)$$

Karbamate finden in der Literatur mehrmals Erwähnung als potentielle Kampfstoffe (STIRM u. a.). Dabei handelt es sich um solche, die gegenüber Warmblütern eine relativ hohe Toxizität haben. Die älteste toxische Verbindung dieser Gruppe ist das Eserin (Physostigmin, 15.23), ein Naturgift, dessen Struktur seit 1925 bekannt ist und in dem die N-Methylkarbamat-Gruppe NH—CH_3—COO— als die toxisch aktive erkannt wurde.

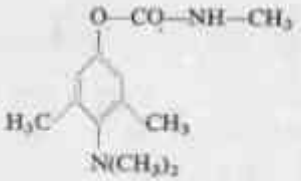
Die Karbamate hemmen die Cholinesterase und sind deshalb in ihrer Wirkung mit den Phosphororganylen vergleichbar.

Durch eine Karbamylierung des Enzyms durch Anlagerung an seine esteratische und anionische Stelle führt es durch die Blockierung zu einer endogenen Azetylcholinvergiftung.

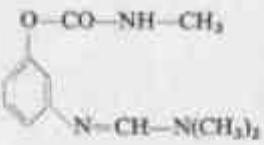
Die Dimethylkarbamate sind farblose Flüssigkeiten oder teilweise auch feste Substanzen, die sich in Wasser und Benzin wenig, in organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen, Ketonen und Äther leicht lösen. Ausnahmslos sind die Monomethylkarbamate von Phenol und Oximen farblose Kristalle mit charakteristischen Schmelztemperaturen. Sie zählen auch zu den giftigsten Vertretern.
Als Beispiel seien ausgewählt:
3,5-Dimethyl-4-dimethylamino-phenylmethylkarbamat (15.24); LD_{50} p.o. 15 bis 63 mg/kg für Warmblüter, bei wiederholtem Kontakt perkutanwirkend; 3-(N,N-Dimethyl-methylenimino)-phenyl-methylkarbamat (15.25), LD_{50} p.o. 20 mg/kg bei Ratten; 2-Methyl-2-(methylthio)-0-(methylkarbamoyl)-propionaldoxim (15.26), LD_{50} p.o. 0,93 mg/kg bei Ratten, auf der Haut bei Kaninchen 5 mg/kg.



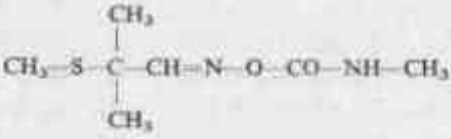
(15.23)



(15.24)



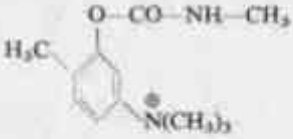
(15.25)



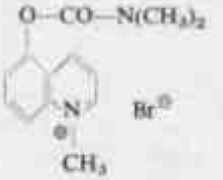
(15.26)

Die letztgenannte Verbindung kann wegen der zu hohen Warmblütertoxizität als Insektizid nur begrenzt angewendet werden. Sie wird zu diesem Zweck granuliert und mit einer wasserlöslichen Plastschicht überzogen, um eine Perkutanvergiftung zu vermeiden. Sie hat systemische Wirkung und wird in der Pflanze zum Sulfoxid oxydiert, das in seiner ChE-inhibierenden Wirkung 10- bis 20mal stärker ist.
Die höchste Toxizität ist bei Karbamaten anzutreffen, die quaternäre Alkylammoniumgruppen enthalten, da diese funktionell günstigere Voraussetzungen haben, mit der

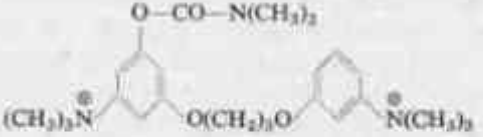
anionischen Stelle der ChE-Oberfläche in Wechselwirkung zu treten, wie das analog bei den quaternären Phosphorylcholinderivaten, z. B. den V-Stoffen, der Fall ist. Als potentielle Kampfstoffe werden unter anderen angeführt 2-Methyl-5-(trimethylammonium)-phenylmethylkarbamat (15.27); 5,N,N-Dimethylkarbamoyl-1-methylchinolinium-Bromid (15.28) und 1-(3'-Trimethylammoniumphenoxy)-3-(3'-trimethylammoniumphenoxy-5'-N,N-dimethylkarbamoyl)-propan-Dijodid (15.29).



(15.27)

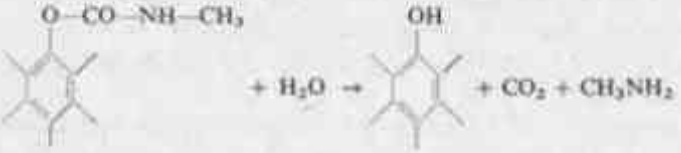


(15.28)

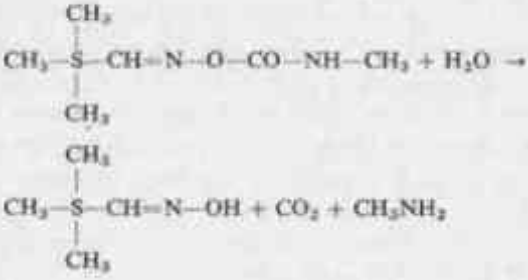


(15.29)

Die Karbamate sind thermisch bis 100 °C stabil, zersetzen sich aber oberhalb 100 °C, besonders leicht in Gegenwart von Metallsalzen. Gegenüber Alkalien sind sie instabil und in dieser Beziehung mit Sarin vergleichbar. Bei der alkalischen Hydrolyse entstehen das Methyl- bzw. Dimethylamin, CO_2 und das betreffende Phenol bzw. Oxim nach



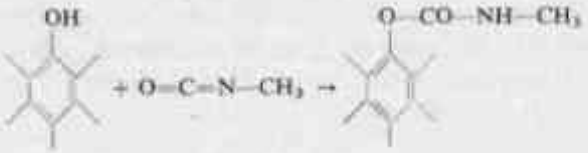
(15.30)



(15.31)

In neutralen wäßrigen Emulsionen und Suspensionen sind sie hinreichend beständig.

Sie lassen sich herstellen aus den entsprechenden Phenolen durch Umsetzung mit Methylisozyanat nach



(15.32)

in Gegenwart von Trimethylamin.

Über die mögliche militärische Anwendung der Karbamate als Gefechtskampfstoffe fehlen in der einschlägigen Literatur entsprechende Hinweise. Sie sind jedoch als Sabotagegifte in Betracht zu ziehen.

15.3. Anorganische Giftstoffe

Gewissermaßen haben fast alle anorganischen Verbindungen bestimmte physiologische und pharmakologische Eigenschaften oder sind zum Teil sehr giftig. Das ist von der Menge, von der Anzahl der aufgenommenen Dosen und nicht zuletzt von der Art, wie der Stoff dem Körper zugeführt wurde, abhängig. Die toxischen Eigenschaften anorganischer Verbindungen sind meist nicht so stark ausgeprägt wie bei organischen. Auch ist die Zahl der Giftstoffe unter den anorganischen um ein vielfaches geringer als bei den organischen. Die für Sabotagezwecke möglichen Verbindungen dienen, sofern sie ausreichend wasserlöslich sind, zur Vergiftung bestimmter Lebensmittel und von Trinkwasser.

Weniger lösliche Verbindungen können z.B. zur Vergiftung von Mehl, Zucker und Salz Verwendung finden. So eignet sich Arsen(III)-oxid zur Vergiftung von Brotmehl, verschiedene Quecksilber(II)- und Bleisalze zur Vergiftung von Zucker, Speisesalz und anderem.

Gifte zur Vergiftung von Lebens- und Genußmitteln sollen ihre Giftwirkung vom Magen-Darm-Kanal aus entfalten. Das setzt voraus, daß ausreichende Mengen von den Magen- und Darmwänden resorbiert werden. Trifft das nicht zu, so werden solche Stoffe nach peroraler Aufnahme sehr schnell unverändert ausgeschieden, z.B. Quecksilber(II)- und Strontiumverbindungen. Zwischen der peroralen Toxizität anorganischer Verbindungen und ihrer Wasserlöslichkeit besteht eine gewisse Beziehung, die besonders bei Verbindungen eines Elements oder einer ganzen Gruppe auffällt.

Nicht unwesentlich für die perorale Toxizität anorganischer Verbindungen ist ihre Ionisierbarkeit. Die toxischen Aktivitäten gehen von den Ionen der Verbindungen aus. Das können sowohl Kationen als auch Anionen sein, die entsprechend ihren spezifischen Eigenschaften an den Erfolgsorganen wirken.

Beim Auftragen der Toxizitätswerte der Kationen über die Ordnungszahl des betref-

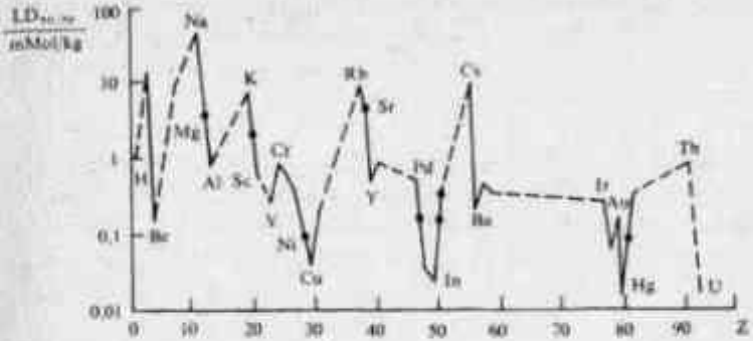


Bild 15.2 Die Abhängigkeit der Toxizität der Kationen von der Ordnungszahl

fenden Elements zeigt sich eine von Noffke und anderen näher untersuchte Periodizität der Toxizität (vgl. Bild 15.2).

Die relativ ungiftigen Kationen (Maxima der Kurven) sind die von Metallen mit negativen Normalpotentialen. Die giftigsten Kationen dagegen sind die von Metallen mit einem positiven Normalpotential.

Tabelle 15.5 enthält die Toxizitätswerte von ausgewählten Kationen, die an männlichen weißen Mäusen i.p. als LD_{50} (nach 30 Tagen) ermittelt wurden.

Ebenso wie bei den Kationen ist auch die Giftigkeit der Anionen sehr unterschiedlich. Tabelle 15.6 gibt die Toxizitätswerte ausgewählter Anionen wieder (Bedingungen wie bei Tab. 15.5). Verwendet wurden die Natriumverbindungen der betreffenden Anionen (nach Noffke u.a.).

Tabelle 15.5

Kation	LD_{50} mg/kg	Kation	LD_{50} mg/kg
Na^+	1024	$Co^{2+1)}$	20,6
Sr^{2+}	503	Tl^+	20,4
Th^{4+}	206	$Ag^{+2)}$	13,9
NH_4^+	163	$Zn^{2+1)}$	11,7
Li^+	99,0	$Ni^{2+1)}$	7,93
$Pb^{2+3)}$	76,6	Hg^{2+}	3,92
Cr^{3+}	46,8	$Cd^{2+1)}$	3,71
$Mn^{2+1)}$	43,9	$Cu^{2+1)}$	2,86
$Fe^{2+1)}$	39,1	Be^{2+}	1,35
Ba^{2+}	35,5		

[1]) Als Sulfate.
[2]) Als Nitrate.
[3]) Als Acetat.

Tabelle 15.6

Anion	LD_{50} mg/kg	Anion	LD_{50} mg/kg
$SO_4^{=}$	2255	$S^{=}$	7,05
NO_3^{-}	2166	$SeO_3^{=}$	4,44
Cl^{-}	1576	$TeO_3^{=}$	4,22
ClO_3^{-}	467	$AsO_4^{\equiv}$	4,17
ClO_4^{-}	448	CN^{-}	2,6
NO_2^{-}	106	$Se^{=}$	2,37
$CrO_4^{=}$	23,2	AsO_2^{-}	0,95
F^{-}	19		
$SeO_4^{=}$	7,15		

Nach diesen Werten ordnen sich die eventuell militärisch interessierenden Verbindungen entsprechend ihrer Toxizität in die Reihe NO_2^{-}, F^{-}, $AsO_4^{\equiv}$, CN^{-}, AsO_2^{-}.
Bei möglichen Sabotagegiften wie $HgCl_2$, $PbCl_2$ und $BeSO_4$ spielt die Art des Ions keine Rolle. Bei diesen Verbindungen ist der aktive Anteil das Kation. Die Verwendung von Chloriden, Sulfaten, Nitraten und Azetaten ist auf die gute Wasserlöslichkeit dieser Verbindung zurückzuführen.
Die Eigenschaften der nachfolgend ausgewählten giftigen anorganischen Verbindungen sind allgemein bekannt. Es sind potentielle Sabotagegifte, die zu diesem Zweck vielfältig verwendbar sind.

Verbindungen der 1. Gruppe des Periodensystems der Elemente

Lithiumchlorid
Obwohl diese Verbindung nicht sehr toxisch ist, kann sie, an Stelle von Speisesalz verwandt, schwere Vergiftungserscheinungen auslösen. Durch übermäßige Zufuhr von Li^{+} wird das Na^{+}/K^{+}-Gleichgewicht gestört.

Kupfer(II)-Verbindungen, besonders Kupfer(II)-sulfat
Kupfersulfat wirkt in Dosen von 10 bis 20 g peroral beim Menschen tödlich. Mit Ausnahme der Kupferzyanide sind die anderen Kupferverbindungen kaum giftiger. Kupferverbindungen werden im Darm nur langsam resorbiert. Vergiftungen führen meist zu Erbrechen, wobei ein großer Teil nicht resorbierten Kupfersalzes ausgeschieden wird.

Verbindungen der zweiten Gruppe des Periodensystems der Elemente

Berylliumverbindungen
Berylliumkationen zeigen mit die höchste Toxizität unter den Kationen. Als Gifte eignen sich das Chlorid und das Azetat. Obwohl das Nitrat in Wasser löslich ist,

dürfte es wegen der sauren Reaktion kaum in Frage kommen. Berylliumazetat wirkt schon in kleinen Dosen gesundheitsschädlich. Es verdrängt Magnesium und Kalzium aus ihren Proteinverbindungen. 20% aller Vergiftungen sind tödlich.

Bariumverbindungen

Von den Bariumverbindungen eignet sich auf Grund der guten Wasserlöslichkeit nur das Bariumchlorid, eventuell noch das Bariumnitrat und -nitrit. Lösliche Bariumsalze werden vom Darm schnell resorbiert. Der Tod kann schon in wenigen Stunden eintreten. Bereits 0,2 bis 0,5 g $BaCl_2$ führen zu schweren Vergiftungen, während 0,8 g tödlich wirken können. Unbedingt tödlich sollen 2 g sein.

Kadmiumverbindungen

Kadmiumverbindungen traten früher häufig durch Lebensmittelverunreinigungen auf, besonders bei sauren Fruchtsäften, die in kadmiumhaltigen Konservenbüchsen aufbewahrt wurden. Kadmiumionen wirken als starke Fermentgifte. Etwa 50 bis 60 mg peroral aufgenommen sind für Menschen tödlich. Kadmiumverbindungen werden im Magen-Darm-Kanal schnell resorbiert.

Quecksilberverbindungen

Toxisch wirksam sind vor allem die Quecksilber(II)-Verbindungen. Vom Quecksilber-(II)-chlorid sind 0,2 bis 1,0 g bei peroraler Aufnahme für Menschen tödlich. Wird das $HgCl_2$ vom leeren Magen aufgenommen, so kann die Vergiftung innerhalb 36 h tödlich ausgehen. Sie kann sich jedoch bis zu 3 Wochen hinziehen, ehe der Tod eintritt.

Verbindungen der 3. Gruppe des Periodensystems der Elemente

Thalliumverbindungen

Chlorid, Azetat und Sulfat des Thalliums werden im Organismus schnell resorbiert, selbst durch die Haut. Sie wurden schon mehrmals in kriminellen Absichten angewandt. Für Tl_2SO_4 beträgt die tödliche orale Dosis etwa 1 g. Bekannt sind tödliche Fälle mit 8 mg/kg Körpergewicht bzw. mit 10 bis 15 mg/kg Körpergewicht.
Thalliumverbindungen sind Zellgifte. Die Vergiftungen dauern 2 bis 3 Wochen, wobei sich 3 bis 4 Tage nach der Vergiftung Wohlbefinden einstellt.

Verbindungen der 4. Gruppe des Periodensystems der Elemente

Bleiverbindungen

Bleisalze werden von den Schleimhäuten des Mundes, des Atemtrakts, des Magen-Darm-Kanals und selbst durch die äußere Haut leicht resorbiert. Sie bilden mit Eiweißen unlösliche Komplexverbindungen. Große Dosen Bleisalze sind unbedingt tödlich. Für Bleiazetat beträgt die orale Dosis etwa 5 bis 30 g; 2 bis 3 g führen zu schweren Vergiftungen.

Arsenverbindungen

Obwohl alle Arsenverbindungen giftig sind, kommen nur das Arsen(III)-Oxid bzw. die arsenige Säure, eventuell noch die Arsensäure, diese vor allem in Form ihrer Salze (Arsenite, Arsenate), als Sabotagegifte in Betracht. Arsenverbindungen waren lange Zeit ein Modegift. Die für Menschen orale tödliche Menge beträgt bei As_2O_3 etwa 60 bis 120 mg. Die Giftigkeit ist von der Teilchengröße des Giftstoffs abhängig. Arsenite sind toxischer als die Arsenate.

Arsenverbindungen werden relativ schnell im Magen-Darm-Kanal resorbiert. Sie beeinflussen gewisse Fermentsysteme und wirken kapillarschädigend. Die Vergiftung entwickelt sich je nach der Menge schon nach 30 min bis zu 3 h. Der Tod tritt innerhalb 3 Tagen durch Atemstillstand ein.

Antimonverbindungen

Vergiftungen durch Antimonverbindungen äußern sich wie die von Arsenverbindungen. Als potentielles Sabotagegift eignet sich besonders der sogenannte Brechweinstein, das Kaliumantimonyltartrat, $K(C_4H_4O_6SbO) \cdot 0{,}5\,H_2O$, von dem 100 mg tödlich wirken.

Anorganische Verbindungen anderer Elemente, ausgenommen die Fluoride, Zyanide und Nitrite, dürften kaum als potentielle Sabotagegifte in Betracht kommen. Obwohl die Nickel- und Kobaltverbindungen giftiger sind als etwa die Barium- und Bleisalze, scheiden sie wegen ihrer auffälligen Farbe aus. Von den Salzen sind zweifelsohne die Zyanide am giftigsten. Die Alkalizyanide und einige andere sind in Wasser gut löslich (basische Reaktion). Sie sind ebenso giftig wie die Zyanwasserstoffsäure und wirken wie diese. Für Menschen sind etwa 110 mg NaCN bzw. 145 mg KCN tödlich. Der Tod tritt bei starken Vergiftungen binnen 5 min ein. Durch Fluoride wird der Kalziumhaushalt beträchtlich gestört (Kalziumfällung). Bereits 250 mg Natriumfluorid führen bei oraler Aufnahme zu schweren Vergiftungen. Etwa 5 bis 4 g sollen tödlich sein. Etwa die gleiche tödliche Menge wird für Natriumnitrit angegeben.

In der einschlägigen Literatur sind eine kaum übersehbare Zahl von Vergiftungsfällen mit anorganischen Verbindungen beschrieben, die durch bewußte oder zufällige Vergiftungen entstanden sind.

16. Mögliche Anwendung von Sabotagegiften

Literaturhinweise 52

16. Mögliche Anwendung von Sabotagegiften

Die Anwendung von Giften zur Sabotage kann sehr vielfältig sein und sich auf taktische, strategische oder auf volkswirtschaftliche Objekte erstrecken. Das Ziel ihres Einsatzes ist die Herbeiführung des Todes oder die zeitweilige Ausschaltung von Einzelpersonen oder Personengruppen des militärischen Personals und der Zivilbevölkerung. Dabei kann es zu Einzel- oder Massenvergiftungen kommen. Sabotagegifte können sowohl im Hinterland als auch bei Gefechtshandlungen durch Diversanten, Spezialeinheiten oder mittels Flugzeugen eingesetzt werden.

Objekte der Vergiftung können Wasserversorgungseinrichtungen, Nahrungs- und Genußmittel, landwirtschaftliche Kulturen, Viehbestände, pharmazeutische und kosmetische Produkte sein (nach Rothschild besonders nicht mehr der Zubereitung unterliegende Nahrungsmittel wie Speisefette, verarbeitetes Fleisch, Molkereiprodukte, Wasser und Getränke sowie überdosierte oder durch Zusätze vergiftete Pharmazeutika oder auch mit hautschädigenden bzw. perkutan wirkenden Substanzen vergiftete Seifen und Cremes).

Als strategische Ziele einer Aggression sieht Rothschild die Anwendung von Sabotagegiften zur Massenvernichtung von Kampfeinheiten, des Personals von Raketenabschußbasen, der Luftstreitkräfte und von staatlichen und militärischen Führungseinrichtungen vor.

Nach Schulzen (Zivilschutz, Koblenz *29* [1965], S. 264–271) werden sich Sabotageakte «hauptsächlich auf großangelegte Trinkwasservergiftungen sowie auf eine möglichst umfassende Vernichtung des Nutzviehs» konzentrieren. Nach ihm können Sabotagegifte «bereits in Friedenszeiten unter Berücksichtigung falscher Deklarierung mit guter Tarnung von Untergrundorganisationen eingeschleust werden. Sabotagetrupps können im Ernstfall durch Luftnachschub mit Sabotagegift versorgt werden. Sabotageagenten sind befähigt, ggf. aus harmlosen Stoffen durch einfache Manipulationen hochtoxische Gifte herzustellen».

Zur Vergiftung von Trinkwasser sollen die Giftstoffe eine angemessene Toxizität, Wasserlöslichkeit und hydrolytische Beständigkeit haben.

Als relatives Kriterium für die Eignung als Sabotagegift kann das Verhältnis der maximalen Löslichkeit der Substanz in Wasser zur Toxizität herangezogen werden, das, als Gefahrengrad

$$G_{Wasser} = \frac{\text{Löslichkeit in mg/l}}{\text{letale Dosis in mg/Mensch (70 kg)}}$$

ausgedrückt, eine gewisse Einschätzung zuläßt. Die Kenntnis der Hydrolysehalbwertzeit ermöglicht eine Beurteilung über die Dauer der Vergiftung, wobei zu bemerken ist, daß das nicht auf mögliche anorganische Sabotagegifte, auch nicht auf die meisten Alkaloide zutrifft, die in Wasser beständig sind.

Nach Tabelle 16.1 hat VX neben den Toxinen mit den größten Quotienten und ist damit eines der gefährlichsten Sabotagegifte.

Die Sabotage der Wasserversorgung kann erfolgen durch Vergiftung der Wasserquellen einschließlich Zufluß und Aufbereitungsanlagen, in den Wasserreservoirs des unbehandelten und behandelten Wassers und in den Hauptleitungen.

Für die möglichen Auswirkungen einer Trinkwasservergiftung führt die WHO in ihrem Bericht (1970) einige Beispiele an: Bei Vergiftung mit Botulinustoxin A beträgt die theoretische Menge für 20 Millionen Liter Wasser bei einer angenommenen vollständigen Verteilung des Giftstoffs 0,04 kg, bei ungleichmäßiger Verteilung ist eine 6fache Menge anzunehmen. Die Anfangskonzentration bei Einführung in das Leitungsnetz soll etwa 0,05 mg · l^{-1} betragen. Dann enthalten, wenn 0,001 mg/Mensch tödlich wirken, 20 ml Wasser eine letale Dosis. Da die ersten Symptome nach 6 bis 8 h auftreten, kann die Vergiftung auf 6 h ausgedehnt werden. Bei einer Stadt von 50000 Einwohnern, von denen etwa 0,5 l Wasser/Person verbraucht werden, muß

Tabelle 16.1
Gefahrengrade ausgewählter Kampf- und Giftstoffe bei Vergiftung von Trinkwasser

Verbindung	G_{Wasser}
Botulinustoxin A	10000000
VX	300000
O-Äthyl-S-(N,N-dimethylaminoäthyl) methylthiolphosphonat	250000
Sarin	100000
Nikotin	20000
Kolchizin	12000
Blausäure, Zyanide	9000
Amiton	5000
Fluoräthanol, Natriumfluorazetat	1500
Selenite	1000
Arsenite, Arsenate	1000
Stickstoffyperit (Amm.-salze)	> 800
Soman	< 800
Thalliumfluorid	750
Strychninsulfat	400
MFA, As_2O_3	250
Fluorid, Nitrit	200
Stickstoffyperite	1-25
Schwefelyperit	20
Lewisit	5

angenommen werden, daß in dieser Zeit mindestens 60% (30000 Menschen) eine letale Dosis aufgenommen haben.
Für die Vergiftung der gleichen Menge Wasser unter gleichen Bedingungen mit LSD werden 10 kg bzw. bei ungleichmäßiger Verteilung die 8fache Menge (etwa 80 kg) angenommen. Im letzten Fall beträgt die anfängliche Konzentration etwa 100 $mg \cdot l^{-1}$. Legt man eine psychoseauslösende Dosis von 0,25 mg/Mensch zugrunde, so ist diese bereits in etwa 2,5 ml Wasser enthalten. Da die ersten Vergiftungserscheinungen nach etwa 1 bis 2 h auftreten, müßte die Vergiftung des Wassers nach einer Stunde beendet sein. Auch hier wird unter Umständen die gleiche Zahl von Menschen vergiftet.
Man sollte beachten, daß bei hochsommerlichen Temperaturen der Wasserverbrauch ansteigt, so daß weit höhere Mengen Giftstoff durch die Verbraucher aufgenommen werden. Durch die Latenzzeit derartiger Giftstoffe ist es kaum noch möglich, die Verbraucher zu warnen, das Leitungssystem zu spülen bzw. zu reinigen oder andere Maßnahmen zur Beseitigung der Vergiftung einzuleiten.
Für die Vergiftung von Speisefetten, Fleischwaren und anderem können ähnliche Überlegungen angestellt werden. Hier liegen die Gefahrengrade weit höher, da die meisten für Sabotagehandlungen in Frage kommenden Substanzen sich gut in Fetten und Ölen lösen. Da hier hydrolytische Einflüsse nicht auftreten, dürften die erforderlichen Giftstoffmengen etwa in gleichen Relationen liegen wie bei Wasser. Selbstverständlich wird das von der Art der Nahrungsmittel und der durchschnittlichen Verbrauchsmenge abhängen.
Zur Vergiftung von Oberflächen, wie die von Technik, Bekleidung, Ausrüstungsgegenständen usw., eignen sich vor allem solche Giftstoffe, die perkutan oder auch hautschädigend wirken. Dabei wird es sich kaum um solche Substanzen handeln, die zu schnell verflüchtigen, geruchlich wahrnehmbar sind oder bei denen äußerlich die Vergiftung erkennbar wäre. Geeignet sind dazu V-Stoffe und andere phosphororganische Verbindungen, gewisse Karbamate, Alkaloide wie das Akonitin, Toxine, unter Umständen auch Kampfstoffe wie die Yperite.
Die Vergiftung von landwirtschaftlichen Kulturen ist durch systemisch wirkende phosphororganische Verbindungen, auch durch Karbamate möglich. Durch den Einsatz von hochprozentigen Formulierungen können lebende Pflanzen, ihre Früchte usw. so vergiftet werden, daß nach ihrem Verbrauch Massenvergiftungen bei Mensch und Nutzvieh auftreten können. Die Anwendungsmöglichkeiten können auch hier sehr vielfältig sein, z. B. durch Absprühen, Abwurf von Giftstoffen in wasserlöslichen Verkapselungen und Vergiftung von Wasserreservoirs zur Berieselung der Felder.
Die mögliche Anwendung von Kampf- und Giftstoffen zu Sabotagehandlungen erfordert komplexe Maßnahmen des Schutzes, die lückenlose Kontrolle und Aufklärung sowie die Sicherung sabotagegefährdender Objekte [vgl. R. Stöhr, Militärwesen *12* (1968), S. 451–541].

Literaturhinweise

Büchherl, W., u.a.: Venomours Animals and their Venoms, New York-London 1968.

Ghiretti, F.: Biochemie der Giftstoffe von Meerestieren; in: Angew. Chem. *76* (1964), S. 982.

Nofre, C.; H. Dutour, u. A. Cier: C. R. hebd Séance Acad. Sci. *256* (1963), S. 1043–1044, und *257* (1964) S. 791–794.

Pattison, F.: Toxic Aliphatic Fluorine Compounds, Amsterdam 1959.

Raudonat, H. W.: Zur Biochemie und Pharmakologie der Schlangengifte; in: Behringwerk-Mitteilungen, Die Giftschlangen der Erde, Marburg/Lahn 1963.

Slotta, K., u. L. Zechmeister: Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe; Bd. 12, Berlin-Wien 1955.

Schulzen, H.: Chemische Sabotagegifte; in: Zivilschutz (Koblenz) *29* (1965) 7/8, S. 264–271.

Stöhr, R.: Eigenschaften der Sabotagegifte; in: Militärwesen *12* (1968) 4, S. 531–541.

Wieland, Th.: Struktur und Wirkung der Amatoxine; in: Die Naturwissenschaften 59 (1972) 6, S. 225–231.

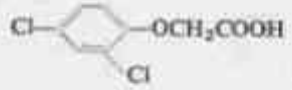
Pflanzenschädigende Kampfstoffe (Phytogifte)

Pflanzenschädigende Kampfstoffe, sogenannte Phytogifte, stellten die USA während des zweiten Weltkriegs zur Anwendung auf landwirtschaftlichen Nutzflächen bereit. Aus Tausenden im biologischen Forschungszentrum der USA-Armee, Camp Detrick, untersuchten Verbindungen fand man den sogenannten 2,4-D-Wirkstoff, die 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (a), als die für militärische Zwecke geeignete Verbindung heraus. 1945 stellte man davon 450 t her. Damit sollten im Sommer 1945 japanische Reisfelder vernichtet werden. Wegen des geplanten Kernwaffenabwurfs kam es nicht dazu.

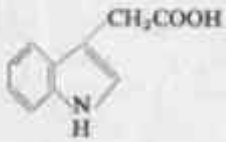
Pflanzenschädigende Kampfstoffe sind phytoaktive Chemikalien oder Formulierungen derselben, mit denen landwirtschaftliche Kulturen vernichtet werden sollen, um indirekt durch Einschränkungen der Nahrungsmittelproduktion Menschen zu schädigen, oder mit denen durch Entlaubung eine natürliche Tarnung verhindert werden soll.

Besondere Bedeutung haben dabei Herbizide, Pflanzenwachstumsregulatoren, Abbrandmittel und Bodensterilisationsmittel. Derartige Mittel finden seit langem in der Land- und Forstwirtschaft als Pflanzenwachstumsstimulatoren, zur Steigerung der Erträge, zur Verbesserung der Standfestigkeit der Pflanzen, zur selektiven und totalen Unkrautbekämpfung, zur Entlaubung oder zur Entblätterung von Kulturpflanzen (um die maschinelle Ernte zu erleichtern), zur Erzeugung samenloser Früchte, zur Ausrottung von Unterholz usw. Verwendung. Ziviler- und militärischerseits handelt es sich meist um die gleichen Stoffgruppen, lediglich werden für die einzelnen Bereiche bestimmte Gruppen und Substanzen bevorzugt. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß man für die militärische Anwendung andere «Formulierungen» und größere Aufwandmengen je Flächeneinheit benutzt.
Durch Wachstumsregulatoren kann der Stoffwechsel der Pflanze intensiviert werden. Damit ist eine Beschleunigung der physiologischen Vorgänge verbunden. Je nach der aufgenommenen Menge einer phytoaktiven Substanz kann das der Pflanze nutzen oder schaden. Die tiefgehenden Störungen des Stoffwechsels führen zu Wucherungen des pflanzlichen Zellgewebes, zu Wachstumshemmungen und anderen Erscheinungen, die zum Absterben der Pflanze führen.

Die ersten Erkenntnisse über die natürlichen Pflanzenwachstumsstoffe gehen auf die mühevollen Arbeiten der Pflanzenphysiologen Boysen-Jensen (1907), N. G. Cholodny und Went (1924), Kögl (1934), S. S. Nametkin (1940) und andere zurück.
Nachdem durch ihre Arbeiten erkannt wurde, daß unter diesen Wuchsstoffen das Heteroauxin war, die synthetisch leicht zugängliche β-[Indolyl-(3)]-essigsäure (b), bestanden solide Grundlagen für weitere Forschungen auf diesem Gebiet, die dann auch durch Militärbiologen in kapitalistischen Ländern fortgeführt wurden.



(a)



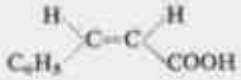
(b)

1952 bis 1954 wurden auf Befehl des britischen Oberkommandos in Malaya (heute Malaysia) zum erstenmal Phytogifte eingesetzt. Zu einer umfangreichen Anwendung pflanzenschädigender Kampfstoffe, die zu heute noch nicht einschätzbaren ökologischen Schäden führte, kam es durch die USA-Streitkräfte in ihrem verbrecherischen Krieg 1961 bis 1971 in Südvietnam. Zunächst erfolgte der Einsatz in der Absicht, den Dschungel entlang strategisch wichtiger Verkehrswege und um wichtige Objekte und Stützpunkte zu entlauben bzw. jeglichen Pflanzenwuchs zu verhindern und damit die Handlungen der vietnamesischen Befreiungsarmee zu beeinträchtigen. 1962 begann man mit der Anwendung der Phytogifte zur Vernichtung landwirtschaftlicher Kulturflächen, wobei Reisfelder, Obstplantagen und Weideland zu bevorzugten Zielen wurden. Nach offiziellen Angaben wurden 1961 bis 1970 etwa 43 % der gesamten landwirtschaftlichen Nutzfläche Südvietnams (etwa 13000 km²) und etwa 44 % des Waldbestandes (etwa 25000 km²) vergiftet, dabei wurden fast 1,3 Millionen Menschen gesundheitlich geschädigt. Nach US-amerikanischen Angaben vernichtete man damit Nahrungsmittel für die Ernährung von mindestens 850000 Menschen im Jahr.

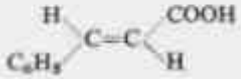
Die Anwendung pflanzenschädigender Kampfstoffe ist Gegenstand und Planung strategischer Überlegungen von USA-Militärs für eine zukünftige Kriegführung, einschließlich für einen Krieg in Europa.
Aus der Vielzahl phytoaktiver bzw. phytotoxischer Chemikalien wurden einige typische Vertreter ausgewählt, von denen mehrere durch die USA in Vietnam sowie durch portugiesische Kolonialtruppen in Angola zur Anwendung kamen.

Überwiegend handelt es sich bei phytoaktiven Verbindungen, abgesehen von anorganischen Chemikalien und deren blattschädigenden Mitteln, um solche, die im Molekül eine ringförmige Gruppierung mit mindestens einer Doppelbindung enthalten. Am Ring befindet sich eine Seitenkette mit mindestens einem Kohlenstoffatom und einer —COOH-Gruppe oder eine leicht in die Karboxylgruppe umwandelbare funktionelle Gruppe. Außerdem scheint bei einigen Verbindungsgruppen eine bestimmte räumliche Beziehung zwischen Ring und der

Karboxylgruppe Voraussetzung für eine physioaktive Wirkung zu sein. So ist z.B. von den Phenylkarbonsäurederivaten die cis-Zimtsäure (c) phytoaktiv und die trans-Zimtsäure (d) nicht.



(c)



(d)

17. Phytoaktive Verbindungen

17.1.	Phenoxykarbonsäuren	61
17.1.1.	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure	61
17.1.2.	2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure	62
17.1.3.	Allgemeine Anwendung, Wirkung und toxische Eigenschaften	63
17.2.	Phenylalkyläther	64
17.3.	Disubstituierte Phenole	65
17.4.	4-Amino-3,5,6-trichlorpikolinsäure	66
17.5.	Phenylharnstoffverbindungen	67
17.6.	5-Brom-3-sek.butyl-6-methyluracil	68
17.7.	1,3,5-Triazinderivate	68
17.8.	Weitere phytoaktive Verbindungen	69

17. Phytoaktive Verbindungen

17.1. Phenoxykarbonsäuren

$ArO(CH_2)_nCOOH$ (17.1)

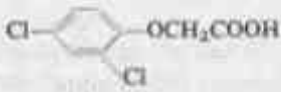
Ar: substituierte Phenylgruppe

Viele Phenoxykarbonsäurederivate sind phytotoxisch. Vor allem sind es Derivate der Essig-, Propion- und Butansäure bzw. deren Ester. Am bekanntesten sind die 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und die 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure, die in verschiedenen Formulierungen als pflanzenschädigende Kampfstoffe vorgesehen und von den USA in Vietnam eingesetzt wurden. Sie finden neben anderen Verbindungen dieser Gruppe Anwendung in der Landwirtschaft.

Diese Substanzen werden von allen Pflanzenteilen (Blätter, Stengel, Wurzeln) aufgenommen. Sie sind um mehrere 100mal wirksamer als das natürliche Heteroauxin. Am wirksamsten sind sie bei Pflanzen mit großen Benetzungsflächen (großblättrigen Pflanzen).

Ihre Wirkung beruht auf der Anregung zu einem unproportionalen Wachstum, besonders durch Zellstreckung. Sie wirken nicht nur auf junge Pflanzen oder Samen, sondern auch auf voll entwickelte Pflanzen, sowohl auf einjährige als auch auf langlebige.

17.1.1. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure



(17.2)

Weitere Bezeichnungen: 2,4-Dichlorphenoxyäthansäure, 2,4-D

Diese Verbindung wurde auf ihre Phytoaktivität Anfang der vierziger Jahre in den USA und in Großbritannien untersucht. Die später durchgeführten Arbeiten unterlagen der Geheimhaltung. Es ist die erste Substanz, die als pflanzenschädigender Kampfstoff hergestellt wurde.

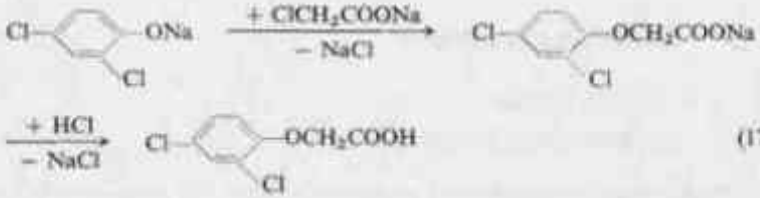
Eigenschaften

Reines 2,4-D ist farblos und kristallin. Schmelzpunkt 139 bis 140 °C (aus 35%iger Essigsäure). Es löst sich in Wasser wenig. Deshalb benutzt man in landwirtschaft-

lichen Bereichen das in Wasser leichter lösliche Natrium- oder Ammoniumsalz. Unter Zusatz von Tributylphosphat löst sich 2,4-D in Petroleum. Im Erdboden hält es sich etwa 2 bis 15 Wochen.

Herstellung

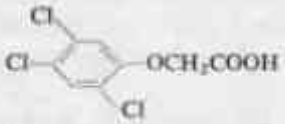
2,4-D wird aus Natrium-2,4-Dichlorphenolat und dem Natriumsalz der Chloressigsäure durch Umsetzung mit Chlorwasserstoffsäure hergestellt.



(17.3)

2,4-D ist in Form des Butylesters Komponente der USA-Kampfstoffe «Orange» und «Purple» und als Tri-iso-propylammoniumsalz vom Kampfstoff «White».

17.1.2. 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure



(17.4)

Weitere Bezeichnungen: 2,4,5-Trichlorphenoxyäthansäure, 2,4,5-T

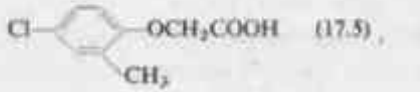
2,4,5-T und deren Derivate sind phytotoxisch wirksamer als 2,4-D. Sie eignen sich besser zur Vernichtung holziger Pflanzen. Gemischt mit Abbrandmitteln wird 2,4,5-T in den USA als «Buschtöter» (bush-killer) verwendet.

Eigenschaften

Es sind farblose Kristalle, Schmelzpunkt 153 °C. Die Löslichkeit in Wasser ist geringer als die von 2,4-D. Die Salze sind für wäßrige Lösungen nicht geeignet. Im Erdboden ist es beständiger als 2,4-D.

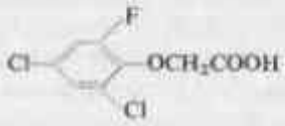
2,4,5-T wird vielfach in Petroleum, meist aber in Gemischen als Ester mit Estern von 2,4-D verwendet. Es ist Komponente der USA-Kampfstoffe «Orange» als Butylester und im «Purple» als n-Butyl- und iso-Butylester.

Weitere interessante und auch militärisch verwendbare Aroxykarbonsäurederivate sind unter anderem 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (MCPA, 17.5),

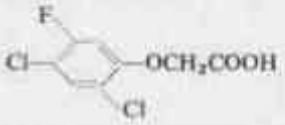


(17.5), (17.6)

die 3,4-Dichlorphenoxyessigsäure (17.6), die im Erdboden überhaupt nicht an Wirksamkeit verliert, während sich die 2-Chlorphenoxyessigsäure über ein Jahr halten kann. Stark phytotoxisch sind die Fluorderivate 2,4-Dichlor-6- und -5-fluorphenoxyessigsäure (17.7, 17.8).



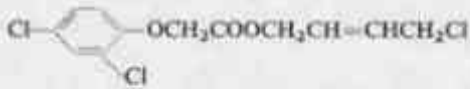
(17.7)



(17.8)

17.1.3. Allgemeine Anwendung, Wirkung und toxische Eigenschaften

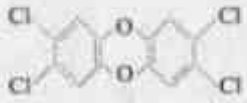
Aroxykarbonsäurederivate sind als Stäube- und Spritzmittel anwendbar. Als Spritzmittel eignen sich in wäßrigen Lösungen die Alkali- und Ammoniumsalze. Meist benutzt man die reinen Säuren im Gemisch mit einer geeigneten Erdölfraktion bzw. in wäßrigen Emulsionen mit geeigneten Emulgatoren.
Bevorzugt wird ihre Verwendung als Propyl- oder Butylester bzw. als Alkenylester, z. B. das sogenannte Krotilin (17.9).



(17.9)

Als Sprühmittel sind die Ester vorteilhaft. Sie werden durch die Pflanze leichter resorbiert und in ihr schneller transportiert. Sie sind gegenüber meteorologischen Einflüssen beständiger.
Bekannt sind außerdem die ebenfalls flüssigen Aminderivate von Phenoxykarbonsäuren, die sich gut anwenden lassen.
Je nach der angewandten Menge können Phytogifte mehrere Wochen und Monate im Boden wirksam bleiben, das Wachstum spezifischer Pflanzenarten beeinträchtigen oder unmöglich machen. In Großversuchen zur Auslichtung von Wäldern werden vom 2,4-D-Natriumsalz bis zu 6 kg/ha, von den Ammoniumsalzen des 2,4,5-T bis zu 3,5 kg/ha und vom Isobutylester des 2,4-D bis zu 4,2 kg/ha benötigt. Die notwendige Menge zur Vergiftung von Wäldern ist von der Art der Anwendung (Sprühen, Stäuben) und von der Art der Bäume und deren Alter abhängig.
Rüben, Kartoffeln, Schmetterlingsblütler, Reben, Klee, Obstbäume und andere sind gegenüber diesen Stoffen sehr empfindlich.

Normal werden in der Landwirtschaft zur Förderung des Wachstums etwa 10 g/ha benutzt. Bei einer 100fachen Menge kommt es zu abnormem Wachstum, zu Wachstumsmißbildungen und zum Absterben der Pflanzen. Durch Anwendung von 3,36 kg/ha wird bei 2,4-D und 2,4,5-T jeder Pflanzenwachstum unmöglich.
Bei wiederholter Anwendung in großen Mengen reichern sich diese Substanzen im Boden an und können ihn für lange Zeit vergiften und so jeglichen Pflanzenwuchs verhindern.
Der Masseneinsatz dieser phytoaktiven Substanzen kann für Menschen, die diesen Substanzen ausgesetzt sind, lebensgefährlich sein. Das ist auf Verunreinigungen im 2,4,5-T zurückzuführen, besonders auf das 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (Dioxin).



(17.10)

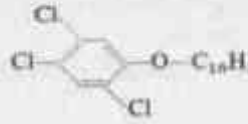
Im zivilen Sektor wird die Forderung gestellt, daß der Dioxingehalt im 2,4,5-T maximal 0,1 g/Tonne betragen darf. Während der Aggression der USA in Vietnam enthielten die eingesetzten Produkte weit größere Dioxinmengen, zeitweilig bis zu 27 g/t. Dioxin führt in äußerst geringen Mengen zu schweren teratogenen Schädigungen, besonders gefährlich ist das Auftreten eines überzähligen Chromosoms (Down-Syndrom, Trisomie 21), und zu Hautwirkungen.
2,4-D und 2,4,5-T können bei hohen Dosen für Menschen tödlich sein, bzw. es kann bei längerer Einwirkung zu vorübergehenden diabetes- und narkoseähnlichen Zuständen kommen.
Wie Desi und Sos an Hand von Tierversuchen bewiesen, treten bei interperitonealer Injektion von 2,4-D bei Ratten schwere Schädigungen des Zentralnervensystems auf.

17.2. Phenylalkyläther

(17.11)

Ar: substituierte Phenylgruppe

USA-Armeelaboratorien untersuchten einige Phenylalkyläther, besonders Chlor- und Fluorsubstitutionsprodukte, bevorzugt n-Oktyl, n-Dekyl, Undekyl, Tridekyl und Hexdekyl.
Es sind zum Teil ölige, leicht fettlösliche und in die Pflanze schnell eindringende Flüssigkeiten. Sie wirken wachstumshemmend und werden im zivilen Bereich in geringen Mengen zur Erzielung höherer Ernteerträge eingesetzt.
Vom 2,4,5-Trichlorphenylhexdekyläther

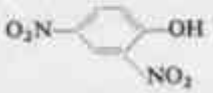


(17.12)

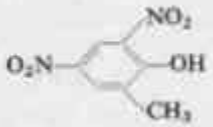
hemmen 0,1 bis 0,5 kg/ha das Pflanzenwachstum. Als Sprühmittel eingesetzt, ist der Äther bis 6 Monate im Boden wirksam.

17.3. Disubstituierte Phenole

Einige Phenolderivate sind schon seit Jahrzehnten als Herbizide im Gebrauch. Das trifft auf das 2,4-Dinitrophenol, DNP (17.13), besonders aber auch auf das 4,6-Dinitro-2-methylphenol (4,6-Dinitro-o-kresol), DNC oder DNOC (17.14) zu, die beide in Vietnam eingesetzt wurden.



(17.13)

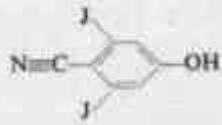


(17.14)

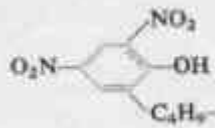
Eigenschaften

DNP ist ein gelber, nadelförmiger kristalliner Stoff, der bei 113 bis 114 °C schmilzt. DNC bildet gelbe, prismatische Kristalle, die bei 85,8 °C schmelzen. Sie sind in Wasser wenig löslich, deshalb benutzt man ihre wasserlöslichen Natrium- und Ammoniumverbindungen.

Neben diesen haben wegen ihrer guten Phytotoxizität Bedeutung: das 3,5-Dijod-4-zyanphenol, das sogenannte Ioxynil (17.15) und das 4,6-Dinitro-2-sek.butylphenol, DNBP (17.16).



(17.15)



(17.16)

Allgemeine Anwendung, Wirkung und toxische Eigenschaften

Die phenolischen Substitutionsprodukte sind stark wirkende Abbrandmittel, die die Pflanzenteile durch Verätzung zerstören. Sie eignen sich zur Vernichtung von breitblättrigen Kulturpflanzen, von Weideland und zur Waldvergiftung. Einige benutzt man als Insektizide und Holzschutzmittel. In der Pflanze beeinflussen sie die oxydative Phosphorylierung.

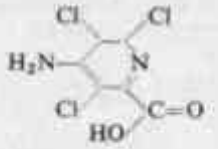
Ihre Anwendung erfolgt als Stäube- und Sprühmittel. Im zivilen Sektor verwendet man dazu Bodengeräte, da sich das Absprühen aus der Luft wenig bewährt hat. Das dürfte auch einer der Gründe sein, weshalb DNC später in Vietnam nicht mehr eingesetzt wurde. Zur Vernichtung des Blattwerkes muß ein großer Teil desselben direkt getroffen werden. Zum Absprühen sind deshalb große Flüssigkeitsmengen erforderlich, je Hektar etwa 400 bis 100 l der wäßrigen Lösung. Die Aufwandmenge je Hektar liegt bei 7,5 bis 10 kg DNC.

Von den gebräuchlichen Herbiziden sind die Dinitrophenole für Menschen und Tiere die giftigsten. Sie wirken nach Inhalation und kutaner Aufnahme. Ihre Toxizität beruht auf einer stark gesteigerten Oxydation, die zur Vergrößerung des Sauerstoffbedarfs und damit zur Verminderung der Kohlenhydratreserven führt. 1 mg/kg Körpergewicht führt zu ersten Symptomen, durch 3,5 mg/kg wird der Stoffwechsel für mehrere Tage abnorm gesteigert.

Die Vergiftungssymptome äußern sich in Kopfschmerzen, Schwitzen, Appetitlosigkeit, Anstieg der Körpertemperatur bis zu 40 °C, erhöhter Atemfrequenz, Atemnot und Lungenödem. Letal enden die Vergiftungen durch Hirnödem oder Hitzschlag.

Bereits für die Anwendung im zivilen Sektor sind strenge Arbeitsschutzmaßnahmen in Form von Atem- und Körperschutz, Kleiderwechsel und strenger Hygiene vorgeschrieben.

17.4. 4-Amino-3,5,6-trichlorpikolinsäure



(17.17)

Andere Bezeichnungen:
Picloram, »Tordon®«

Picloram ist gegenwärtig unter den Pyridinderivaten der einzigste Vertreter mit einer Auxinaktivität. Seit 1964 ist es bekannt, von der Dow Chemical Corporation wurde es für militärische Zwecke hergestellt und von den USA-Streitkräften in Vietnam eingesetzt.

In der Landwirtschaft spielt diese Verbindung keine große Rolle, weil sie sich bei größeren Aufwandmengen zu lange im Erdboden hält.

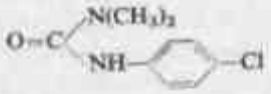
Picloram ist in Wasser löslich, unlöslich in Ölen.

In Vietnam kam es als Kampfstoff «White», als Salzformulation mit 2,4-D gemischt, zur Anwendung. Es hat eine ausgezeichnete Bodenbeständigkeit, wird aber bei Regen und poröser Bodenstruktur aus den oberen Schichten, oft bis zu 60 cm tief, ausgewaschen und in tiefere Bodenschichten (60 bis 120 cm tief) hineingetragen. Dort ist es noch nach zwei Jahren und länger nachweisbar und wirksam. Obwohl in der obersten Bodenschicht Pflanzen wachsen können, sterben diese dann aber ab, sobald die

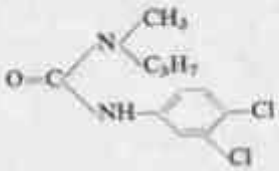
Wurzeln in tiefere Bodenschichten gelangen, aus denen sie dann das Picloram aufnehmen.
Picloram ist phytotoxischer als 2,4-D, wirkt jedoch langsamer. Es wird durch Blätter und Wurzeln aufgenommen. Zur Vernichtung von höheren und niederen Pflanzen sind geringere Mengen erforderlich als bei Verwendung von 2,4-D und 2,4,5-T. Außerdem ist es im Boden länger wirksam; bei 5,5 kg/ha ist 2,4-D bis 56 Tage, 2,4,5-T bis 87 Tage und Picloram bis 568 Tage wirksam.
Von den bisher militärisch verwendeten Herbiziden ist das Picloram am wenigsten giftig.

17.5. Phenylharnstoffverbindungen

Von ihrer Wirkung her sind die phytoaktiven Phenylharnstoffverbindungen Bodensterilisationsmittel. Hervorzuheben ist der N,N-Dimethyl-N'-(4-chlorphenyl)-harnstoff, das sogenannte Monuron (CMU, 17.18) und der N-Methyl-N-n-propyl-N'-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff (17.19).



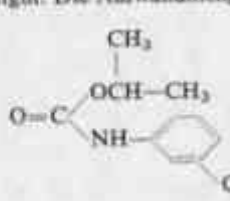
(17.18)



(17.19)

In geringen Mengen angewandt, wirken beide wachstumsfördernd. Größere Mengen von etwa 10 kg/ha schädigen sehr stark Gemüsepflanzen und Nutzgräser. Die Aufwandmengen zur Pflanzenvernichtung oder zur Schaffung völlig vegetationsfreier Zonen liegen bei 20 bis 30 kg/ha. Das Monuron wird als Trichlorazetat in Staub-Formulierungen angewendet. Das US-amerikanische Präparat UROX-22 ist ein Granulat mit 22% Monurontrichlorazetat.

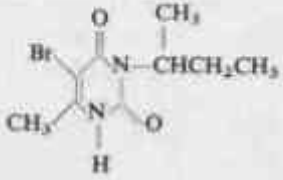
Militärisch könnten verschiedene Karbamate, z.B. das O-Isopropyl-3-chlorphenylkarbamat (CIPC, 17.20), interessieren. Es verhindert wie auch die anderen Urethane das Keimen von Getreidesaatgut. Die Aufwandmengen sollen etwa 2 kg/ha betragen.



(17.20)

CMU (17.18) ist eine weiße, kristalline Substanz. Sie löst sich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. Nach der Anwendung verbleibt es in den obersten Bodenschichten. Je nach den Aufwandmengen kann die Wirksamkeit im Boden 1 bis 2 Jahre bestehenbleiben und jegliches Wachstum verhindern. Der Wirkstoff wird über das Wurzelsystem von der Pflanze aufgenommen, besonders wenn der Boden feucht ist. Man vermutet, daß durch CMU der Eiweißstoffwechsel gestört wird.

17.6. 5-Brom-3-sek.butyl-6-methyluracil



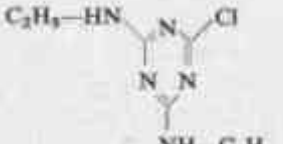
(17.21)

Andere Bezeichnung: Bromacil

Bromacil ist wie das Monuron ein Bodensterilisationsmittel. In den sechziger Jahren gehörte es zu den strukturmäßigen pflanzenschädigenden Kampfstoffen der USA-Armee.
Es ist eine geruchlose, kristalline Substanz. Sie ist in Wasser und Petroleum löslich. Ihre Anwendung war als Spritzflüssigkeit vorgesehen. Die erforderlichen Aufwandmengen sollen 15 bis 30 kg/ha betragen. Nach USA-Vorschriften sollen drei Präparate Anwendung finden: HYVAR-X-WS, ein wasserlösliches Pulver mit 50% Wirkstoff; HYVAR-X, ein Pulver mit 80% Wirkstoff, und UROX-B, eine Flüssigkeit mit etwa 40 kg Wirkstoff je 100 l (HYVAR sind von der USA-Firma Du Pont herausgegebene Formulierungen mit Bromacil).
Bromacil ist im Erdboden sehr beständig und hält sich dort etwa so lange wie Monuron. Es wirkt hauptsächlich über das Wurzelsystem. Die phytoaktive Wirkung hat ihre Ursache in der Hemmung photosynthetischer Vorgänge. Auffallend ist die starke Herbizidaktivität bei Gräsern.

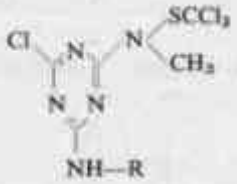
17.7. 1,3,5,-Triazinderivate

Als Herbizide sind mehrere Triazine bekannt. Es handelt sich dabei um sehr phytoaktive Verbindungen. Durch größere Aufwandmengen, als sie zur Unterdrückung von Unkräutern und Gräsern erforderlich sind, vermindern sie bei den Pflanzen den Fruchtansatz. Sie wirken entblätternd und sind Bodensterilisationsmittel. Am bekanntesten ist das Simazin, das 2-Chlor-4,6-bis(äthylamino)-1,3,5-triazin.



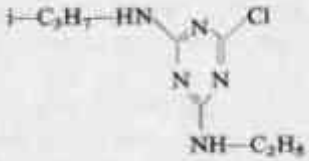
(17.22)

Simazin ist ein ungiftiges, in Wasser wenig lösliches, weißes Pulver. Nur wenige Pflanzenarten, unter anderem der Mais, ertragen die allgemein in der Landwirtschaft üblichen Aufwandmengen. Sehr empfindlich sind keimende Pflanzen. Es wird im Erdboden sehr langsam abgebaut und läßt sich unter Umständen noch nach über einem Jahr nachweisen. Allerdings ist die Beständigkeit im Boden von der Korngröße des Produktes abhängig. Je größer die Körnung, um so länger die Wirkungsdauer. Das Simazin wird nur durch die Pflanzenwurzeln aufgenommen.
Von den Triazinderivaten sind unter anderem auch die Perchlormethylthioaminotriazine, genauer die 2-(N-Trichlormethylthio-N-methylamino)-4-N-Alkylamino-6-chlor-1,3,5-triazine,



(17.23)

mit R = $C_1 - C_4$ phytoaktiv. Sie sind wie Simazin in Wasser wenig löslich, aber löslich in Ketonen, Benzol, Mineral- und Pflanzenölen. Zur Anwendung kommen die Triazinderivate als Spritzmittel in Mineralölen oder als Stäubemittel mit festen Trägersubstanzen gemischt. Die Aufwandmengen zur Vernichtung junger Pflanzen im Entwicklungsstadium betragen etwa 15 bis 30 kg/ha, bei älteren Pflanzen sind Mengen bis zu 300 kg/ha erforderlich.
Das Atrazin, chemisch das 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin, wirkt unter trocknen Bedingungen schneller als das Simazin.



(17.24)

17.8. Weitere phytoaktive Verbindungen

Neben den im Kapitel 18. angeführten pflanzenschädigenden Kampfstoffen setzten die USA-Streitkräfte in Vietnam größere Mengen Kalkstickstoff und als Wirkstoff des Kampfstoffs «Blue» die Kakodylsäure ein.
Die herbizide Wirkung von *Kalkstickstoff*, dem Kalziumzyanamid, Ca=N—C≡N, ist seit langem bekannt. Es ist eine farblose Verbindung. Das technische Produkt ist ein graues oder schwarzes Pulver und findet als basisches Düngemittel, aber auch als Herbizid Anwendung. Das technische Produkt setzt sich etwa zusammen aus 20% Stickstoff, 65% Kalk, 10% freiem Kohlenstoff und bis zu 2% Teerölen.
Der Kalkstickstoff ist ein Abbrandmittel für niedrige und hohe Pflanzen. Die betroffenen Pflanzenteile werden verätzt und sterben ab. Das betrifft Blätter, Blüten und Früchte. Die Abbrandwirkung zur Entlaubung höherer Pflanzen setzt eine gewisse

relative Luftfeuchtigkeit und Lufttemperatur voraus. Kalkstickstoff zerfällt durch Wasser und Feuchtigkeit nach

$$CaCN_2 + 3\,H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2\,NH_3 \qquad (17.25)$$

Für Menschen und Tiere ist Kalkstickstoff giftig. Ursache der Giftwirkung soll das durch eine teilweise Hydrolyse auf den Schleimhäuten gebildete Dizyanamid $(CNNH_2)_2$ sein. Die Vergiftung kann nach dem Einatmen von Kalkstickstoffstaub oder nach dem Genuß der bestaubten Pflanzen eintreten. Zu Beginn der Vergiftung färbt sich die Gesichtshaut intensiv blaurot. Weitere Symptome sind Schwindelgefühl, Kopfschmerzen, Kältegefühl, Hitzewallungen, allgemeine Schwäche und Atemnot.
Kalkstickstoffvergiftungen sind kaum tödlich, sie klingen nach 1 bis 2 Tagen ab. Die Giftwirkung wird jedoch durch Alkoholgenuß vor, während und auch nach der Vergiftung bedeutend verstärkt.
Auf der Haut ruft Kalkstickstoff Verätzungen hervor, die besonders dann einen bösartigen Charakter annehmen, wenn der Kalkstickstoff in offene Wunden gelangt. Es kommt zu Intoxikationen allgemeiner Art.
Die *Kakodylsäure* (richtiger Dimethylarsinsäure)

(17.26)

verwendeten die amerikanischen Aggressionstruppen in Vietnam als Natriumsalz besonders zur Vernichtung von Feldkulturen. Sie ist bei Graspflanzen wirksamer als bei breitblättrigen Pflanzen. Nach der Bedeckung der Pflanzen starben diese durch Feuchteentzug in 2 bis 4 Tagen ab.
Das Natriumsalz der Dimethylarsinsäure ist in Wasser gut löslich. Da es sich um eine fünfbindige arsenorganische Verbindung handelt, ist sie gegenüber Warmblütern wenig giftig. Dennoch sehen Dienstvorschriften der USA-Armee gewisse Sicherheitsmaßnahmen beim Umgang mit Kakodylsäurepräparaten vor. Danach sind Hände, Gesicht und andere Körperteile nach dem Kontakt möglichst schnell zu waschen, und die benetzte Bekleidung ist zu wechseln. Durch Reduktion zu dreibindigen Arsenverbindungen entsteht eine permanente Vergiftungsgefahr, die nach GRÜMMER in tropischen Gebieten mit Reisanbau eintreten kann. Reis wird vorwiegend auf bewässerten Feldern angebaut, auf denen während der monatelangen Überstauung für längere Zeit stark reduzierende Bedingungen vorherrschen.

Phytoaktiv sind weiterhin die Chlorate, Natrium- und Kalziumarsenit (ebenfalls in Vietnam eingesetzt), die Trichloressigsäure (TCA), α-Naphthylessigsäure, 2,6-Dichlorbenznitril, Pyridin-2-methanalmethojodidphenylhydrazon und Trialkylamin-Schwefeltrioxidaddukte der allgemeinen Formel $(R)_3N \cdot SO_3$ mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkyl und andere.

18. Von den USA-Streitkräften bereitgestellte und in Vietnam verwendete Formulierungen pflanzenschädigender Kampfstoffe

18.1. Kampfstoff Orange 73
18.2. Kampfstoff Purple 74
18.3. Kampfstoff White 74
18.4. Kampfstoff Blue 75

18. Von den USA-Streitkräften bereitgestellte und in Vietnam verwendete Formulierungen pflanzenschädigender Kampfstoffe

Neben den bereits angeführten Präparaten Bromacil, Monuron und ihren Formulierungen verfügen die USA-Streitkräfte über verschiedene Gemische (Formulierungen) pflanzenschädigender Kampfstoffe, die in den sechziger Jahren in Vietnam bei großräumigen Aktionen zur Vernichtung von Pflanzen und zur Entblätterung zum Einsatz gelangten.

Kode	Zusammensetzung
Orange	50% 2,4-D als n-Butylester 50% 2,4,5-T als n-Butylester
Purple	50% 2,4-D als n-Butylester 30% 2,4,5-T als n-Butylester 20% 2,4,5-T als i-Butylester
White	80% 2,4-D als Triisopropanolaminsalz 20% Picloram
Blue	65% Dimethylarsinsäure (Kakodylsäure) 35% Inertstoffe: NaCl, Na_2SO_4, Wasser

18.1. Kampfstoff Orange

Der Kampfstoff ist eine mit Wasser nicht mischbare, dunkelbraune ölige Flüssigkeit. Er erstarrt unter −40 °C und wird mit fallender Temperatur viskoser. Zur Verminderung der Viskosität wird er mit Dieselöl vermischt angewendet. Die Flüchtigkeit des Kampfstoffs ist gering. Gummi, Farb- und Lackschichten werden bei Kontakt angegriffen.

Wirkung auf Pflanzen

Der Kampfstoff Orange greift besonders breitblättrige Pflanzen, weniger Gräser an. Mit ihm können Gemüsekulturen vernichtet sowie Laubbäume und Sträucher ge-

schädigt werden. Die Blätter der Pflanzen resorbieren den Kampfstoff. Er wirkt auf das wachstumsregulierende System und läßt die Pflanze absterben. Die Wirkung ist vom Alter der Pflanzen, ihrem Wachstumsstadium und von der resorbierten Menge abhängig. Die Schädigungen bei Laubbäumen und Sträuchern sind innerhalb einer Woche sichtbar. Die Blätter und jungen Triebe vertrocknen. Der Höhepunkt der Entlaubung ist nach 3 bis 4 Wochen erreicht. Nach mehreren Wochen bildet sich in den unteren Teilen dichter Wälder ein Sekundärwald, der sich nach mehrmaligen Einsätzen von Orange ebenfalls vernichten läßt. Die Entlaubung ist für eine Wachstumsperiode wirksam.
Niedere Pflanzen sterben nach der Einwirkung von Orange innerhalb eines Tages oder weniger Tage ab. Die Aufwandmengen sollen 15 bis 50 kg reiner Wirkstoffe je Hektar betragen. Zur Vernichtung von Gräsern sind größere Aufwandmengen erforderlich.
In Vietnam wurde der Kampfstoff Orange hauptsächlich zur Vernichtung großer Waldgebiete eingesetzt.

18.2. Kampfstoff Purple

Die phytoaktiven Komponenten des Kampfstoffs Purple entsprechen denen von Orange. Zwischen beiden bestehen keine wesentlichen Unterschiede in den physikalischen und phytotoxischen Eigenschaften.
Der Kampfstoff Purple wurde gleich zu Beginn der Pflanzenvernichtungsaktionen in Südvietnam von den USA-Truppen zur Entlaubung der Vegetation längs wichtiger Transportwege, besonders der Straßen und Wasserwege, eingesetzt. Das Laub fällt nach dem Absprühen nach etwa einer Woche zu 90 bis 95% ab.

18.3. Kampfstoff White

Der Kampfstoff ist eine Kombination aus einem Blattherbizid (2,4-D) und einem Bodensterilisationsmittel (Picloram). Versuchsweise gelangte er 1967 in Südvietnam zum Einsatz und erwies sich effektiver als die Kampfstoffe Purple und Orange. Seit 1970 wurde er dann in großen Mengen eingesetzt. Die Ende der sechziger und Anfang der siebziger Jahre durchgeführten großflächigen Waldvernichtungsaktionen der USA-Streitkräfte in Vietnam und der angrenzenden Gebiete sind auf den Einsatz von «White» zurückzuführen.
Der Kampfstoff White ist ein weißes, in Wasser lösliches Gemisch, das nicht brennbar und nicht mit Ölen mischbar ist. Er ist viskoser als Orange. Durch die Verwendung des Triisopropanolaminsalzes vom 2,4-D ist das Gemisch bedeutend weniger flüchtig als Orange. Seine Anwendung erfolgt in wäßrigen Lösungen unter Zusatz von Netzmitteln. Je nach dem Verwendungszweck wird unterschiedlich verdünnt. Maximal beträgt der Gehalt an aktiven Komponenten etwa 25%.

Wirkung auf Pflanzen

«White« ist ein Totalherbizid und schädigt nahezu alle Pflanzenarten. Gegenüber holzigen Pflanzen ist es wirksamer als Orange, und zur Vernichtung von Wald genügt nur eine einmalige Behandlung.

Die aktiven Komponenten werden von den Blättern aufgenommen. Da es sich um eine wäßrige Spritzflüssigkeit handelt, wird allerdings ein gewisser Teil durch Regen vom Blattwerk abgewaschen und gelangt in den Erdboden.

Die Anfangswirkung beruht auf der Wirkung der 2,4-D-Komponente und führt zum Absterben der krautigen Pflanzenteile. Die Dauerwirkung wird vor allem durch das Picloram hervorgerufen. Durch das Einspülen in den Erdboden kommt es zu monate- bis jahrelangen Nachwirkungen, die ein weiteres Pflanzenwachstum unmöglich machen. Das trifft auch auf tiefwurzelnde Pflanzen zu, da sich das Picloram in tieferen Bodenschichten sammelt. Selbst viele Jahre nach den Einsätzen scheiterten in Südvietnam Versuche, mit «White» entwaldete Flächen wieder aufzuforsten.

Die Aufwandmengen sind bedeutend geringer als bei Orange und sollen etwa 8 bis 15 kg reiner Wirkstoff je Hektar betragen.

18.4. Kampfstoff Blue

Bei diesem Kampfstoff handelt es sich um eine 40%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Dimethylarsinsäure, die außerdem einige Tenside als Netzmittel und Korrosionsinhibitoren enthält. Die Anwendung erfolgte in Vietnam ohne Verdünnung.

Wirkung auf Pflanzen

Der Kampfstoff Blue ist ein sehr starkes Abbrandmittel. Die betroffenen Blätter trocknen durch Feuchteentzug aus und rollen sich zusammen. Die vergifteten Pflanzen sterben binnen 2 bis 4 Tagen ab. Bei Reis verhindert der Wirkstoff die Körnerbildung; die Pflanzen entwickeln sich normal, und äußerlich sind keine Schäden visuell feststellbar. Zur völligen Vernichtung des Pflanzenwachstums ist eine periodische Anwendung erforderlich, da nach einem Monat durchaus wieder neue Pflanzen wachsen können.

Die Aufwandmengen betragen zur Vernichtung landwirtschaftlicher Kulturflächen etwa 3 bis 8 kg/ha.

19. Anwendung pflanzenschädigender Kampfstoffe

Kontrollfragen 81
Literaturhinweise 81

19. Anwendung pflanzenschädigender Kampfstoffe

Die militärisch verwendbaren phytoaktiven Substanzen und ihre Formulierungen sollen nach ihrer spezifischen Wirkung als Erntevernichtungsmittel, zur Vernichtung von Weideland, zur Bodensterilisation landwirtschaftlicher Nutzflächen und als Entblätterungsmittel zur Beseitigung oder Verhinderung der natürlichen Tarnung zum Einsatz kommen. Man stellt militärischerseits an die Produkte keine besonderen Reinheitsanforderungen. Es handelt sich darum meist um technische Produkte, deren Verunreinigungen unter Umständen für Menschen schädlich sein können (vgl. Dioxin).

Die pflanzenschädigenden Kampfstoffe lassen sich, je nach ihren physikalischen Eigenschaften, gelöst oder suspensiert in geeigneten, billigen Lösungsmitteln, meist in Wasser oder Mineralölen, als Spritzflüssigkeiten oder mit Trägersubstanzen als Stäube anwenden.

Die Aufwandmengen sind relativ groß. Für großräumige Vernichtungsaktionen wurden in Vietnam die pflanzenschädigenden Kampfstoffe aus Flugzeugen oder Hubschraubern abgesprüht. Die USA-Aggressoren benutzten für diese Zwecke umgebaute Transportflugzeuge mit einer angebrachten Sprühvorrichtung. Darüber hinaus verfügen die USA-Streitkräfte über verschiedene Typen von Sprühgeräten, die sich an Flugzeuge und Hubschrauber anhängen lassen, unter anderem über das FIDAL-System (FIDAL = Abkürzung für Fixed-Wing Insecticide Dispersal Apparatur, Liquid).

Der Behälter eines Absprühgeräts hat ein Volumen von etwa 1250 l. Die Pumpe für das Versprühen der Kampfstoffe aus einem Sprührohr wird durch eine zum Gerät gehörende Luftturbine angetrieben. Speziell für Hubschrauber wurde das HIDAL-System (HIDAL = Abkürzung für Helicopter Insecticide Dispersal Apparatus, Liquid) entwickelt, das einen Behälter von etwa 890 l Inhalt hat. Mit diesem Gerät kann die Flüssigkeitsmenge eingestellt und reguliert werden. Das Sprühgerät AGAVENCO soll die gleichen Leistungen wie HIDAL haben.

Das Absprühen pflanzenschädigender Kampfstoffe bei großräumigen Aktionen ist sehr aufwendig und verlangt eine Vielzahl von Flugzeugen und meist eine Wiederholung der Einsätze. Ungeeignet sind schnellfliegende Flugzeuge, da die Abtrift der abgesprühten Kampfstoffe zu groß und die Vergiftungsdichte zu gering werden würde. Die Fluggeschwindigkeiten liegen bei 100 km · h^{-1}; aus Vietnam wurden Fluggeschwindigkeiten bis zu 200 km · h^{-1} berichtet. Die Flughöhen werden so gering wie möglich

gehalten. Alle diese Faktoren setzen eine Luftherrschaft voraus, so daß unmittelbar bei Gefechtshandlungen nicht mit der Anwendung pflanzenschädigender Kampfstoffe zu rechnen ist. Um diese Kampfstoffe aus großen Höhen anwenden zu können, sind Spezialsprühbehälter erforderlich, die dann mit Fallschirmen abgeworfen werden und sich in einer bestimmten Höhe über der Erdoberfläche in Betrieb setzen.
Für kleinere Vernichtungsaktionen vom Lande aus eignen sich mobile Einrichtungen, dabei kann es sich um Sprüh- und Stäubegeräte handeln, wie sie in der Landwirtschaft üblich sind, oder man verwendet Geländevergiftungsfahrzeuge.
Unwahrscheinlich ist die Anwendung der pflanzenschädigenden Kampfstoffe in Munition. Diese Methode ist wegen der zu großen Aufwandmenge uneffektiv und dürfte auch kaum zu Wirkungen führen, die einen Einfluß auf Gefechtshandlungen haben.
Pflanzenschädigende Kampfstoffe können im Hinterland oder bei planmäßigen Absetzbewegungen im Sinne einer «Taktik der verbrannten Erde» eingesetzt werden.
Die bisher bekannt gewordenen verwendeten phytoaktiven Substanzen sind gegenüber Warmblütern mehr oder weniger giftig. Die folgende Tabelle gibt die Dosen einiger phytoaktiver Verbindungen bzw. pflanzenschädigender Kampfstoffe an (nach WHO-Bericht 1970 und Grümmer).
Bei ungeschützten Menschen kann es bei Einwirkung pflanzenschädigender Kampfstoffe zu Augenreizungen, Atembeschwerden, Hustenanfällen und Magenkrämpfen kommen. Bei der Anwendung dieser Kampfstoffe sind die gleichen Schutzmaßnahmen zu treffen wie beim Einsatz tödlich wirkender bzw. zeitweilig außer Gefecht setzender Kampfstoffe. Nach gründlichem Abwaschen mit heißem Wasser können vergiftetes Gemüse und Obst gegessen werden. Gelangen pflanzenschädigende Kampfstoffe in Wasser, so ist dieses als vergiftet zu betrachten.

Mittel	LD_{50}, oral, Ratten in mg/kg
DNC	7 ... 10
2,4-D	375
2,4,5-T	500
«Purple», «Orange»	566
ICP	1000
Kakodylsäure	1350
«Blue»	2600
Atrazin	3000
«White»	3080
Monuron	3600
CIPC	3800
Bromacil	5200
Picloram	8200

Kontrollfragen

1. Welche Ziele verfolgt man mit der Anwendung pflanzenschädigender Kampfstoffe?
2. Welche Wirkungen haben pflanzenschädigende Substanzen auf Pflanzen?
3. In welchen USA-Kampfstoffen findet man 2,4-D und 2,4,5-T als aktive Komponente vor?
4. Beschreiben Sie die Wirkung von 2,4,5-T gegenüber Pflanzen und Menschen!
5. Welche disubstituierten Phenole kommen als pflanzenschädigende Kampfstoffe in Betracht?
6. Was ist Picloram?
7. Wie wirken Bodensterilisationsmittel?
8. Welche Wirkung hat Kalkstickstoff auf Pflanzen und Menschen?
9. Welche Struktur-Wirkungsbeziehungen bestehen bei arsenorganischen Verbindungen?
10. Beschreiben Sie die Wirkung des USA-Kampfstoffs Orange!

Literaturhinweise

Audus, L. J.: The physiology and biochemistry of herbicides, London–New York 1964.

Boffey, P. M.: Herbicides in Vietnam; in: Science *170* (1970), S. 42–45.

Department of the Army: Employment of riot controll agents, flame, smoke, antiplant agents, and personnel detectors in counterguerilla operatios, Washington 1969.

Grümmer, G.: Herbizide in Vietnam, Berlin 1971.

Grümmer, G.: Völkermord mit Herbiziden, Berlin 1971.

Kurth, H.: Chemische Unkrautbekämpfung, Jena 1968.

Maier-Bode, H.: Herbizide und ihre Rückstände, Stuttgart 1971.

Osborne, D. J.: Defoliation and defoliants; in: Nature *219* (1968), S. 564–567.

Vietnamese Studies Nr. 29: Chemical Warfare, Hanoi 1971.

Wegler, R.: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. 2., Berlin–Heidelberg–New York 1970.

Whitside, Th.: Defoliation, New York 1970.

Woodford, E. K., u. S. A. Evans: Weed Control Handbook, Oxford 1963.

Entgiftung und Entgiftungsmittel

20. Entgiftung, eine Maßnahme zum Schutz vor chemischen Kampfstoffen

Kontrollfragen 92

20. Entgiftung, eine Maßnahme zum Schutz vor chemischen Kampfstoffen

Im ersten Band dieses Lehrbuches wurde darauf hingewiesen, daß es eine Aufgabe der Militärchemie ist, sich mit den Problemen der Entgiftung chemischer Kampfstoffe zu beschäftigen. Die imperialistische militärchemische und -toxikologische Forschung entwickelte in der Vergangenheit neue chemische Kampfstoffe mit nicht nur höherer Toxizität, sondern auch mit zunehmender chemischer Stabilität, die nach ihrer Anwendung eine relativ lange Wirksamkeit besitzen und je nach den meteorologischen, topographischen oder materiellen Bedingungen über mehrere Stunden, Tage oder Wochen ihre Wirkung behalten (s. Tab. 20.1).

Nach chemischen Überfällen mit langwirkenden Kampfstoffen entstehen «vergiftete Abschnitte» («chemische Wirkungsherde»), in denen die Atmosphäre vergiftet ist und durch die flüssigen oder festen Substanzen auch alle Oberflächen. Die Kampfstoffe dringen in die verschiedensten Medien ein und können je nach der Art und Verwendung des Mediums noch nach sehr langer Zeit wirksam sein und zu gefährlichen Vergiftungen führen.

Da sie auch die menschliche Haut und Materialien durchdringen, erfordert der Aufenthalt in den vergifteten Abschnitten und bei chemischen Überfällen außerhalb von kollektiven Schutzeinrichtungen, hermetisierten Kampfräumen und ähnlichem das

Tabelle 20.1 Seßhaftigkeit ausgewählter flüssiger Kampfstoffe bei unterschiedlichen meteorologischen Verhältnissen

Kampfstoff	sonnig, schwacher Wind, etwa 15 °C	regnerisch, stürmisch, etwa 10 °C	sonnig, ruhig, Schneedecke, etwa − 10 °C
Phosgen	wenige Minuten	wenige Minuten	0,25 ... 1 h
Blausäure	wenige Minuten	wenige Minuten	1 ... 4 h
Sarin	0,5 ... 4 h	0,25 ... 1 h	1 ... 2 Tage
Tabun	1 ... 4 Tage	0,5 ... 6 h	1 ... 14 Tage
Soman	2,5 ... 5 Tage	3 ... 36 h	1 ... 6 Wochen
S-Yperit	2 ... 7 Tage	12 ... 48 h	2 ... 8 Wochen
V-Kampfstoff	3 ... 21 Tage	1 ... 12 h	1 ... 16 Wochen

Anlegen der vollständigen Schutzbekleidung. Diese kann erst nach dem Verlassen des vergifteten Abschnitts und nach ihrer Entgiftung abgelegt werden.

Die Entgiftung ist eine wichtige Maßnahme zur Beseitigung der Folgen chemischer Überfälle im Rahmen des Komplexes der Organisation zum Schutz vor chemischen Kampfstoffen bzw. zum Schutz vor Massenvernichtungsmitteln und dient der Wiederherstellung der vollen Gefechtsbereitschaft, in zivilen Bereichen dem Schutz der Bevölkerung, der Sicherung der Unterbringung von Menschen, der Aufrechterhaltung oder Wiederaufnahme der Produktion und Versorgung, der Wiederaufnahme des Verkehrs und anderem. Mit ihr wird das Ziel verfolgt, die Kampf- oder Giftstoffe von Menschen, von Oberflächen, aus Wasser und Luft oder von bzw. aus verschiedenen anderen Materialien und Werkstoffen in minimaler Zeit maximal zu entfernen und möglichst unwirksam zu machen. Neben der Entgiftung von Menschen (im Rahmen der sanitären Behandlung) und von Kampftechnik kann es von Bedeutung sein, militärische und zivile Versorgungsgüter wie Munition, Wasser, Bekleidung, Ausrüstung, Nahrungs- und Futtermittel, Produktions- und Verkehrsmittel, Straßen- und Geländeabschnitte, Befestigungen und Gebäude zu entgiften.

Die Entgiftung ist teilweise sehr material- und zeitaufwendig. Sie erfordert spezifische Mittel, Geräte, Methoden und Verfahren, die folgerichtig angewandt und beherrscht werden müssen, um den Entgiftungserfolg zu garantieren. Sie ist abhängig von der Art des Kampf- oder Giftstoffs; von der Vergiftungsdichte auf den zu entgiftenden Oberflächen bzw. von der Konzentration im Medium, von der Art und Beschaffenheit des zu entgiftenden Materials oder Mediums, von den zur Verfügung stehenden Mitteln und Geräten.
Eine Entgiftung wird nicht angestrebt, wenn die natürliche Entgiftung (Selbstentgiftung) in angemessener Zeit erfolgt oder die Vergiftungen zu keinen Behinderungen oder Gefährdungen führen. Straßen, Gelände und Gebäude überläßt man meist der natürlichen Entgiftung.

Die Entgiftung der Kampftechnik, Waffen, Bekleidung, Ausrüstung, Nahrungsmittel und Versorgungsgüter gehört zu den Aufgabengebieten der «Spezialbehandlung».

Entsprechend den zum gegebenen Zeitpunkt möglichen Maßnahmen wird bei den Handlungen der Truppen zur Beseitigung der Folgen chemischer Überfälle zwischen der teilweisen und der vollständigen Entgiftung (allgemein Spezialbehandlung) unterschieden. Die *teilweise Entgiftung* verfolgt das Ziel, den Kampfstoff von allen Oberflächen zu entfernen, die im Verlauf der weiteren Gefechtshandlungen unbedingt berührt werden müssen. Dadurch wird vor allem ein zeitlich bedingtes Durchdringen des Kampfstoffs durch das Material der Schutzausrüstung vermieden. Die Schutzausrüstung kann nach der teilweisen Entgiftung noch nicht abgelegt werden, da in der Luft weiterhin Kampfstoffdämpfe enthalten sein können und der Kontakt mit noch vergifteten

Oberflächen nicht ausgeschlossen ist. In Abhängigkeit von Zeit, Mitteln und Geräten geht die teilweise Entgiftung schrittweise in die *vollständige Entgiftung* über. Die Schutzmaske kann erst nach der vollständigen Entgiftung abgesetzt werden. Das Ablegen anderer Teile der Schutzausrüstung muß in Abhängigkeit von der erreichten Annäherung an die vollständige Entgiftung festgelegt werden.

Zur Anwendung kommen verschiedene Entgiftungsverfahren. Sie ergeben sich aus der Art und Beschaffenheit des zu entgiftenden Materials, den Mitteln, Geräten und aus dem konkreten Fall (s. Tab. 20.2).

Innerhalb eines Entgiftungsverfahrens ist mit einer oder mit mehreren Entgiftungsarten zu rechnen. Die jeweilige *Entgiftungsart* ergibt sich aus dem Prozeß, der die Entgiftung bewirkt. Dieser Prozeß kann sowohl chemischer als auch physikalischer Natur sein.

Die *chemische Entgiftung* ist durch Entgiftungsreaktionen gekennzeichnet, in deren Verlauf untoxische oder wenig toxische Verbindungen entstehen.

Die *physikalische Entgiftung* besteht im Beseitigen der von einer Oberfläche oder einem

Tabelle 20.2 Ausgewählte Entgiftungsverfahren

zu entgiftendes Objekt	Entgiftungsverfahren	Mittel zur Entgiftung	Entgiftungsart
Technik, Waffen und Gerät	Behandlung mit:	Chemikalien in Wasser oder organischen Lösungsmitteln	kombinierte Entgiftung
	– Entgiftungsflüssigkeiten, mit Breien oder Suspensionen		
	– Waschlösungen oder organischen Lösungsmitteln	Waschmittel (Tenside) in Wasser oder Lösungsmitteln	physikalische Entgiftung
	– Warm- oder Heißluft	Luft	physikalische Entgiftung
	– Wasserdampf	Wasserdampf	kombinierte Entgiftung
	– Heißwasser	Wasser	kombinierte Entgiftung
Bekleidung und Ausrüstung	Naßwaschverfahren	Wasser, Waschmittel, Chemikalien	kombinierte Entgiftung
	Ammoniak-Dampf-Verfahren	Wasserdampf, Ammoniak, Ammoniumverbindungen oder Amine	kombinierte Entgiftung
	Extraktionsentgiftung	organische Lösungsmittel (Chemikalien)	physikalische Entgiftung (kombinierte)
	Warm- oder Heißluft	Luft	physikalische Entgiftung
	Stäubung	Adsorptionsmittel	physikalische Entgiftung

Tabelle 20.2 (Fortsetzung)

zu entgiftendes Objekt	Entgiftungsverfahren	Mittel zur Entgiftung	Entgiftungsart
Gelände, Straßen	Besprühen mit Entgiftungsflüssigkeiten oder Suspensionen	Chemikalien in Wasser oder organischen Lösungsmitteln	kombinierte Entgiftung
	Bestreuen mit Entgiftungsstoffen	Chemikalien	vorwiegend chemische Entgiftung
	Abdecken mit unvergifteten Materialien	Erde, Sand, Bretter, Schlacken, Matten u. a.	physikalische Entgiftung
	Abheben, Entfernen	nur entsprechende Geräte und Maschinen	physikalische Entgiftung
Wasser	Behandlung mit – Entgiftungsstoffen	Chemikalien (fest, flüssig oder gasförmige)	chemische Entgiftung
	– Adsorptionsmitteln	Aktivkohle, Ionenaustauscher	physikalische Entgiftung
Luft	Versprühen von Entgiftungsflüssigkeiten	feste Chemikalien in Wasser oder andere Lösungsmittel und flüssige Chemikalien	kombinierte Entgiftung
	Stäubung	Adsorptionsmittel	physikalische Entgiftung
	Luftfiltration	Adsorptionsmittel	physikalische Entgiftung
		Chemosorptionsmittel	kombinierte Entgiftung

Medium ausgehenden Vergiftungsgefahr, ohne daß sich die chemische Zusammensetzung des Kampfstoffs verändert.

Bei der überwiegenden Zahl der bekannten Entgiftungsverfahren treten beide Entgiftungsarten nebeneinander in gegenseitiger Ergänzung als *kombinierte Entgiftung* auf.

Bei der Betrachtung der Vielzahl von Entgiftungsverfahren wird deutlich, daß in den meisten Fällen nicht unterschieden werden kann zwischen Verfahren, die auf rein chemischen oder auf rein physikalischen Prozessen beruhen. Lediglich wenn man von der spezifischen Wirkung einzelner Entgiftungsmittel ausgeht, läßt sich eine gewisse Trennung in chemische und physikalische Entgiftung vornehmen.

In der weiteren Behandlung der Entgiftungsmittel wird diese Trennung vorgenommen, indem zunächst die Mittel beschrieben werden, die eine chemische Entgiftung hervorrufen, und anschließend die Mittel, die durch physikalische Prozesse entgiftend wirken. Die charakteristische Wirkung der einzelnen Mittel kann dadurch im engen Zusammenhang mit den spezifischen Stoffeigenschaften betrachtet werden. Man darf dabei jedoch

keinesfalls unbeachtet lassen, daß die meisten Entgiftungsverfahren auf der Grundlage der kombinierten Entgiftung arbeiten.

Tabelle 20.2 gibt an Hand einer Reihe von Beispielen Auskunft über Zusammenhänge zwischen Entgiftungsverfahren, -mitteln und -arten. Es läßt sich erkennen, daß die chemische Entgiftung kaum selbständig auftritt. Die Ursache dafür liegt in der Tatsache, daß die Entgiftungsstoffe, die letztlich die chemische Entgiftung bewirken, in fast allen Fällen ein zusätzliches Medium benötigen, um mit dem Kampfstoff in Kontakt zu kommen. Dieses Medium muß neben der Fähigkeit, sich mit Entgiftungsstoffen zu mischen, auch die Eigenschaft haben, den Kampfstoff aufzunehmen. Dadurch ist praktisch schon eine Bedingung der physikalischen Entgiftung erfüllt.

Den Lösungsmitteln kommt somit eine doppelte Funktion zu.

Eine besondere Rolle spielen bei verschiedenen Entgiftungsverfahren Stoffe, die mit bestimmten Kampfstoffen unter Salzbildung reagieren. So bildet Stickstoffyperit mit Natriumhydrogensulfat ein in Wasser leicht lösliches Salz. Selbstverständlich findet diese Reaktion auch mit Mineralsäuren statt. Sie ist jedoch auf Kampfstoffe beschränkt, die ein basisches Zentrum im Molekül haben, und kommt außer für das Stickstoffyperit nur noch für die V-Kampfstoffe in Frage.

Wird mit Salzbildnern entgiftet, so bleibt die Toxizität des Kampfstoffs erhalten. Da jedoch meist diese Salze nicht in der Lage sind, die Haut oder die Materialien der Schutzbekleidung zu durchdringen und sich mit Wasser leicht von den Oberflächen abwaschen lassen, ist dieses Entgiftungsverfahren unter Umständen angebracht. Da die Salzbildung eine chemische Reaktion und das Abwaschen des Salzes ein physikalischer Prozeß ist, sind solche Entgiftungsverfahren ebenfalls als kombinierte Entgiftung aufzufassen. Die Besonderheit besteht hier darin, daß die von dem Kampfstoff ausgehende Gefahr durch die chemische Reaktion nicht vollständig beseitigt wird, sondern die betroffenen Flächen erst durch den physikalischen Prozeß von dem Kampfstoff befreit werden.

Andere Zusammenhänge zwischen physikalischen Prozessen und der chemischen Entgiftung werden später behandelt.

Neben den bei den Entgiftungsverfahren auftretenden Entgiftungsarten kann und muß mit der natürlichen Entgiftung gerechnet werden. Diese Entgiftungsart tritt als Selbstentgiftung durch natürliche Vorgänge im Ergebnis chemischer und/oder physikalischer Prozesse auf. Durch physikalische Vorgänge wie Verdampfen/Verdunsten, Verdünnung, mechanische Bewegungsformen wird der Kampf- oder Giftstoff lokal unwirksam. Dabei sind Vorgänge möglich, die eine Vergiftung lokal beseitigen, an anderer Stelle jedoch zu einer erneuten Vergiftungsgefahr werden können. Die natürliche Entgiftung kann in gewissen Fällen gefördert werden.

Der Erfolg einer Entgiftung liegt dann vor, wenn durch ein Entgiftungsverfahren oder durch die natürliche Entgiftung eine für den Organismus bestehende Vergiftungsgefahr vollständig oder teilweise beseitigt ist.

Die Art der unter Umständen auch nach der Entgiftung noch notwendigen Schutz- und Vorsichtsmaßnahmen muß vom erreichten Entgiftungsgrad (teilweise oder vollständige Entgiftung) abhängig gemacht werden. Die Vergiftungsgefahr ist beseitigt, wenn auf Oberflächen je nach der Art des Kampfstoffs die zulässige Restvergiftungsdichte für das betreffende Objekt gleich oder kleiner ist bzw. bei Wasser und ähnlichem die zulässige Restkonzentration.
Aus den vorstehenden Darlegungen ergibt sich folgende Definition:

Als Entgiftung werden alle Vorgänge bezeichnet, die dem Ziel dienen, Kampf- oder Giftstoffe von Oberflächen oder aus beliebigen leblosen Medien zu entfernen.

Ausgehend von dieser Definition wird deutlich, daß nicht allein die Maßnahmen der Spezialbehandlung nach chemischen Überfällen (teilweise oder vollständige Entgiftung) zur Entgiftung gehören, sondern der Begriff umfassender anwendbar ist. So findet z. B. in den Atemschutzfiltern eine Entgiftung der Luft durch Adsorption statt.
Für die einzelnen Entgiftungsverfahren werden Entgiftungsmittel benötigt, die den Kampfstoff aufnehmen, von dem zu entgiftenden Objekt entfernen und/oder ihn in ungiftige Verbindungen umwandeln.

Entgiftungsmittel sind alle Stoffe, die geeignet sind, Kampf- oder Giftstoffe von Oberflächen oder aus leblosen Medien zu beseitigen.

Man zählt zu den Entgiftungsmitteln: Entgiftungsstoffe (fest, flüssig, gasförmig), Lösungsmittel, Entgiftungsflüssigkeiten, waschaktive Substanzen (Tenside), Waschlösungen, Adsorptions- und Chemosorptionsmittel.
Es ist methodisch unzweckmäßig, nur die mit den Kampfstoffen reagierenden Chemikalien (Entgiftungsstoffe) als Entgiftungsmittel zu bezeichnen. Auch die Mittel, die der physikalischen Entgiftung oder als Lösungsmittel für Entgiftungsstoffe dienen, sind Entgiftungsmittel.
Die Entgiftungsmittel müssen von den als Antidote bezeichneten Mitteln abgegrenzt werden. Die letzteren werden mit dem Ziel eingesetzt, der Wirkung von Giften im menschlichen Organismus zu begegnen.
Die Hautentgiftungsmittel nehmen eine Zwischenstellung ein. Sie sollen die Kampfstoffe auf der Hautoberfläche entgiften und außerdem die Wirkung des bereits in die oberen Hautschichten (d.h. in den Organismus) eingedrungenen Kampfstoffs vermindern oder verhindern.

Kontrollfragen

1. Definieren Sie den Begriff «Entgiftung»!
2. Was sind Entgiftungsmittel?

3. Welches Ziel verfolgt die Entgiftung?
4. Was versteht man unter einem Entgiftungsverfahren?
5. Worin unterscheidet sich die teilweise von der vollständigen Spezialbehandlung (Entgiftung)?
6. Welche Unterschiede ergeben sich bei den Entgiftungsarten?
7. Was ist unter Selbstentgiftung zu verstehen?

21. Chemische Entgiftung

21.1.	Allgemeine Grundlagen der chemischen Entgiftung	99
21.1.1.	Elektronentheoretische Grundlagen der Entgiftungsreaktionen	99
21.1.2.	Zur Reaktionskinetik der Entgiftungsreaktionen	107
21.1.3.	Entgiftung mit wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten	112
21.1.4.	Entgiftung mit nichtwäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten	123
21.2.	Die Entgiftung durch Basen	126
21.2.1.	Alkalihydroxide	131
21.2.2.	Alkalikarbonate	133
21.2.3.	Alkalialkoholate	135
21.2.4.	Weitere sauerstoffhaltige Basen	139
21.2.4.1.	Phenolate	139
21.2.4.2.	Weitere katalytisch wirkende Basen	140
21.2.5.	Natriumsulfid und andere Schwefelbasen	141
21.2.6.	Stickstoffbasen	143
21.2.6.1.	Ammoniak	145
21.2.6.2.	Ammoniumhydrogenkarbonat	146
21.2.6.3.	Kondensationsprodukte des Ammoniaks und des Hydroxylamins	147
21.2.6.4.	Amine	148
21.2.6.5.	Alkoholat-Amin-Gemische	150
21.2.6.6.	Aktivchlorhaltige Äthanolamin-Glykol-Gemische	154
21.2.6.7.	Aminkomplexe	154
21.3.	Entgiftung durch Oxydation und Chlorierung	156
21.3.1.	Hypochlorite	159
21.3.1.1.	Chlor	162
21.3.1.2.	Chlorkalk	163
21.3.1.3.	Kalziumhypochlorit	165
21.3.1.4.	Natriumhypochlorit	168
21.3.1.5.	Entgiftung mit Hypochloriten	172
21.3.2.	Chlorite	175
21.3.3.	Chloramine	176
21.3.3.1.	Monochloramin B	177
21.3.3.2.	Monochloramin T	178

21.3.3.3. Dichloramin B und T 179
21.3.3.4. Hexachlormelamin 181
21.3.3.5. Chlorierte Hydantoine 182
21.3.3.6. N-Chlorglykolurile 182
21.3.3.7. Chlorisozyanurverbindungen 183
21.3.4. Sulfurylchlorid 185
21.3.5. Sauerstoffabspaltende Entgiftungsmittel 186
21.3.5.1. Ozon 187
21.3.5.2. Wasserstoffperoxid 188
21.3.5.3. Andere Peroxidprodukte 189
21.3.5.4. Peroxodisulfate 189
Kontrollfragen 190
Literaturhinweise 193

21. Chemische Entgiftung

Bei der chemischen Entgiftung kommt es zu chemischen Reaktionen zwischen den Kampf- und Giftstoffen und den als Entgiftungsstoffen eingesetzten Chemikalien. Die Reaktionsprodukte sind ungiftig, oder sie haben zumindest keine pharmakologisch-toxischen Kampfstoffeigenschaften mehr. Durch die chemischen Reaktionen werden die Kampf- und Giftstoffe im wörtlichen Sinne «entgiftet». Vergiftete Oberflächen oder Medien betrachtet man nach dem Reaktionsende und, sofern das erforderlich ist, nach der Entfernung der Reaktionsprodukte als entgiftet.

Als Entgiftungsstoffe eignen sich im Prinzip Chemikalien, die
- mit einem Kampf- oder Giftstoff in vertretbarer Zeit quantitativ reagieren,
- auch bei tiefen Temperaturen möglichst schnell entgiftend wirken,
- die für die Lagerung und den Transport erforderliche Stabilität haben,
- auf Metalle, andere Werkstoffe, Farbanstriche und ähnliches der Entgiftungsgeräte und der zu entgiftenden Objekte wenig korrosiv wirken,
- sich in Wasser oder in leicht zugänglichen organischen Lösungsmitteln lösen und
- in ausreichender Menge zur Verfügung stehen.

Die meisten als Entgiftungsstoffe verwendbaren Chemikalien haben gewisse Nachteile. So ist der gewöhnliche Chlorkalk schlecht lagerbeständig. Die Hypochlorite wirken wie auch das Sulfurylchlorid stark korrosiv. In Wasser unlösliche oder in Wasser nicht stabile Entgiftungsstoffe müssen in organischen Lösungsmitteln gelöst werden, wie die Dichloramine oder die Alkoholate. Diese Lösungsmittel müssen von der Truppe mitgeführt werden. Auch greifen organische Lösungsmittel Farbanstriche, unter Umständen auch die Materialien der persönlichen Schutzausrüstung oder des zu entgiftenden Objekts an. Sie sind zum Teil giftig, und ihre Dämpfe belasten die Atemschutzfilter.

Wäßrige Lösungen oder Suspensionen von Entgiftungsstoffen dringen meist nicht oder nur langsam in die zu entgiftenden Oberflächen ein, lösen die Kampfstoffe nicht oder zu wenig und reagieren bei tiefen Temperaturen oft zu langsam.

Einer der wesentlichsten Nachteile der meisten bisher als Entgiftungsstoffe ausgewählten Chemikalien ist, daß sie nur mit einem spezifischen oder nur mit einer gewissen Zahl chemisch verwandter Kampfstoffe im Sinne einer vollständigen und schnellen Ent-

giftung reagieren. Ein idealer Entgiftungsstoff, einer ohne Mängel, ist gegenwärtig nicht bekannt. Das Streben nach einem solchen wird sicherlich so lange dauern, wie praktische Militärchemie betrieben wird. Dem steht entgegen:

- Chemische Kampfstoffe sind organische Verbindungen; naturgemäß reagieren sie bei niedrigen Temperaturen oft nur langsam.
- Die neuzeitlichen strukturmäßigen und potentiellen Kampfstoffe sind teilweise chemisch sehr stabile Verbindungen.
- Viele Kampfstoffe wie Yperit, Soman oder VX lösen sich in Wasser schlecht. Die Geschwindigkeiten ihrer Reaktionen mit wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten sind von der Größe der Grenzflächen zwischen den reagierenden Phasen sowie von der Löslichkeit des Kampfstoffs in der Entgiftungsflüssigkeit abhängig. Geeigneter sind deshalb Entgiftungsflüssigkeiten mit organischen Lösungsmitteln.
- Die Entgiftungsflüssigkeiten mit organischen Lösungsmitteln erfordern mehr Transportkapazität als nur feste Entgiftungsstoffe, die man lediglich in Wasser löst.
- Die Anwendung wäßriger Entgiftungsflüssigkeiten ist im Winter problematisch. Sie müssen erwärmt werden oder bedürfen Gefrierschutzzusätzen bis zu 30%.
- Die Kampfstoffe reagieren entweder leicht mit nukleophil reagierenden Entgiftungsstoffen und weniger oder nicht mit elektrophilen bzw. umgekehrt. Entgiftungsstoffe, die im gleichbleibenden Medium sowohl nukleophil als auch elektrophil reagieren, sind nur wenige bekannt.

Damit wird verständlich, weshalb die Armeen mindestens zwei oder mehr Entgiftungsflüssigkeiten in ihrer strukturmäßigen Ausrüstung haben.

Eine gegenüber allen Kampfstoffen und bei allen Temperaturen wirksame Entgiftungsflüssigkeit kann nur aus einer stark elektrophil oder besser stark nukleophil aktiven Substanz in einem Lösungsmittel oder in einem Gemisch organischer Lösungsmittel bestehen. Trotz gewisser Nachteile wurden solche universell wirkenden Entgiftungsflüssigkeiten in den letzten Jahren in verschiedenen Armeen eingeführt. Meist sind es Mehrkomponentengemische mit einem starken nukleophilen organischen Reagens, dessen Reaktion mit allen Kampfstoffen durch die Lösungsmitteleffekte gefördert bzw. überhaupt ermöglicht wird.

Universell wirkende wäßrige Entgiftungsflüssigkeiten, wie schwach basisch reagierende Hypochloritlösungen, haben im Winter immer den Nachteil, daß sie mit verschiedenen Kampfstoffen zu langsam oder nicht reagieren, einfrieren und erwärmt werden müssen.

Die Orientierung der Ausrüstung der Armeen oder der Kräfte der Zivilverteidigung mit einer oder mehreren Entgiftungsflüssigkeiten (= strukturmäßige Entgiftungsmittel) darf nicht dazu führen, die Bedeutung vieler anderer Chemikalien oder industriell hergestellter Produkte mit entgiftenden Eigenschaften als mögliche Entgiftungsstoffe (= nichtstrukturmäßige oder örtliche Entgiftungsmittel) zu unterschätzen. Nichtstrukturmäßige Mittel können unter Umständen zur Wiederherstellung der Gefechtsbereitschaft eine entscheidende Rolle spielen. Je gründlicher derjenige, der auf den Einsatz solcher Mittel zurückgreifen muß, ihre Eigenschaften und Grenzen

kennt, um so besser ist er in der Lage, mit ihnen Wirkungen zu erzielen, die denen der strukturmäßigen Mittel nicht nachstehen.
Voraussetzung für das Beherrschen der Probleme der Entgiftung ist das Wissen darum, das sich nicht etwa auf eine «Rezeptsammlung» beschränken darf, sondern wissenschaftlich begründete Entscheidungen ermöglichen muß. Kenntnisse über die elektronentheoretischen und thermodynamischen Grundlagen sowie die Kinetik organisch-chemischer Reaktionen sind dafür erforderlich.
Hier kann nur ein Minimum der notwendigen Grundlagen behandelt werden. Für ein gründliches Studium dieser Probleme sei auf die einschlägigen Lehrbücher verwiesen.

21.1. Allgemeine Grundlagen der chemischen Entgiftung

21.1.1. Elektronentheoretische Grundlagen der Entgiftungsreaktionen

Wie der Pionier vor Sprengarbeiten die Menge und Brisanz seines Sprengstoffs zu der statischen Festigkeit des zu zerstörenden Hindernisses ins Verhältnis setzen muß, so ist der Militärchemiker darauf angewiesen, die Affinität seines Entgiftungsmittels der Festigkeit der zu sprengenden chemischen Bindung anzupassen. Er muß dafür die in den Molekülen des Kampfstoffs und des Entgiftungsmittels vorliegenden «statischen» Verhältnisse einschätzen können. Diese sind charakterisiert durch die Art der chemischen Bindung und die Verteilung der Elektronen im Molekül.
Es wird zwischen Haupt- und Nebenvalenzbindungen unterschieden. Die Bindungsenergien der Hauptvalenzbindungen betragen 20 bis 130 kcal · mol^{-1}, die der Nebenvalenzbindungen nur etwa 2 bis 5 kcal · mol^{-1} (s. Tab. 21.1).
Für die militärchemischen Probleme interessieren von den Hauptvalenzbindungen die zwei idealen Grenzfälle:
- kovalente und
- elektrovalente Bindung.

Tabelle 21.1 Bindungsenergie in kcal · mol^{-1}

C–C	83,1	H–H	104,2	C=C	100
C–N	89,7	N–H	83,4	C=C	123
C–O	84,0	O–H	110,6	C=O	148
C–S	62,0	S–H	81,1	C=N	94
C–F	105,4	F–H	134,6	C=N	148
C–Cl	78,5	Cl–H	103,6		
C–Br	65,9	Br–H	87,5		
C–J	57,4	O–Cl	48,5		
		N–Cl	47,7		

Die *kovalente Bindung* (gleich Atombindung, Elektronenpaarbindung, unpolare oder homöopolare Bindung) hat für organische Verbindungen, damit auch für Kampf- und Giftstoffe die größte Bedeutung.

Äthan (21.1)

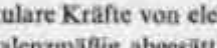
Die *elektrovalente Bindung* (gleich Ionenbeziehung, Ionenpaarbindung, heteropolare oder ionogene Bindung) kommt besonders bei Salzen wie Natrium- oder Kalziumhypochlorit, Natriumkarbonat oder auch beim Natriumhydroxid vor. Bei organischen Verbindungen tritt sie am häufigsten im Fall der Oniumsalze (vgl. Sulfonium- oder Ammoniumverbindungen) und bei organischen Schwefel- und Sauerstoffverbindungen wie Alkoholaten, Phenolaten, Karbonsäuren, die Anionen bilden, auf.

Natriummethylat (21.2)

Häufig spielt die koordinative Bindung (gleich halb- oder semipolare Doppelbindung), ein spezieller Fall der Kovalenz, bei der das bindende Elektronenpaar von einem Atom stammt, bei Entgiftungsreaktionen eine gewisse Rolle. Die Atome in den Hypochloritionen liegen koordinativ gebunden vor,

(21.3)

oder durch Reaktion eines Amins mit einem Oxydationsmittel bildet sich Aminoxid, bei dem der Stickstoff beide Elektronen zur Bindung lieferte.



(21.4)

Zwischenmolekulare Kräfte von elektrostatischer Natur bewirken einen Zusammenhalt zwischen valenzmäßig abgesättigten Molekülen oder Molekülgruppen. Die dadurch bewirkten Bindungen bezeichnet man als Nebenvalenzbindungen bzw. als sogenannte Restvalenzen. Mit zunehmendem Asymmetriegrad der Moleküle nehmen allgemein die zwischenmolekularen Kräfte zu und führen zu Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolmomenten, zu einer Anziehung zwischen Ionen und Dipolen und anderen. Eine Form der Nebenvalenz ist die Wasserstoffbrückenbindung. Sie tritt intramolekular (Assoziationen) oder intermolekular, besonders bei Wechselwirkungen eines Reagens mit dem Lösungsmittel, auf.

Zwischen den Idealfällen der chemischen Bindung treten Bindungszustände unterschiedlicher Polarität auf, die auch zum Verständnis vieler Eigenschaften der Moleküle beitragen. Bei der idealen kovalenten Bindung zwischen gleichartigen Atomen ist die statische Elektronendichte an beiden Kernen annähernd gleich, und der Aufenthaltsraum für beide Valenzelektronen ist symmetrisch (Bild 21.1a). Das tritt unter anderem bei zwei gleichartig substituierten Kohlenstoffatomen, z. B. $H_3C—CH_3$, auf.

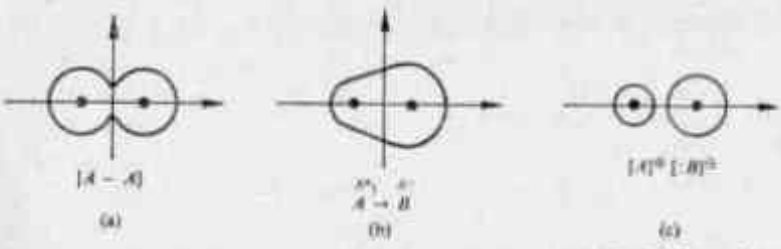
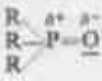


Bild 21.1 a) ideale Kovalenz; b) polarisierte Kovalenz; c) ideale Elektrovalenz

Bei einer kovalenten Bindung zwischen zwei ungleichartigen Bindungspartnern sind die Valenzelektronen nicht symmetrisch zu beiden Kernen verteilt. Obwohl in solchen Fällen das Molekül nach außen elektrisch neutral bleibt, bedingt die Verschiebung der negativen Ladung gegenüber dem positiven Kern und damit die Verteilung der Elektronendichte entlang der Bindung das Auftreten eines Bindungsmoments. Kompensieren sich die Bindungsmomente innerhalb des Moleküls nicht, hat das Molekül ein permanentes Dipolmoment (Bild 21.1 b). Es ist mehr oder weniger polarisiert.
Die Richtung der Polarisation innerhalb eines Moleküls wird durch die Zeichen δ^+ und δ^- angezeigt, die zugleich eine Darstellung der partiellen Ladungen sind. In den folgenden Beispielen treten Teilladungen auf, weil der Phosphorylsauerstoff oder das Chloratom ein stärkeres Bestreben hat, Elektronen zu sich herüberzuziehen, als das Phosphor- oder Kohlenstoffatom. Sie besitzen eine größere Elektronegativität.



(21.5)

(21.6)

Die Kenntnis der Elektronegativität des jeweiligen Elements läßt eine Einschätzung für die Zuordnung der partiellen Ladungen zu.
Die in Tabelle 21.2 angegebenen Elektronegativitätswerte wurden auf der Basis der Bindungsenergien von Einfachbindungen zwischen den Elementen von PAULING errechnet. Mit ihrer Hilfe lassen sich beliebige Differenzen der Elektronegativitäten ermitteln.
Tabelle 21.2 läßt den Zusammenhang zwischen Elektronegativität und Atombau bzw. Stellung eines Elements im Periodensystem der Elemente erkennen. Das am meisten elektronegative Element ist Fluor (4,0), das elektropositivste das in der 1. Hauptgruppe unter dem Kalium stehende Franzium (0,7). Die gebildete Differenz aus den Elektronegativitäten der an einer Bindung jeweils beteiligten zwei Atome läßt deren «Ionenbindungscharakter» erkennen (s. Tab. 21.3).
Die ideale Kovalenz liegt bei 0% Ionencharakter vor. Bis 50% Ionencharakter betrachtete man die Kovalenz als eine polarisierte (gleich polarisierte Atombindung), über 50% spricht man dann von der Elektrovalenz bzw. von der Ionenbeziehung. Je größer

Tabelle 21.2 Elektronegativitäten einiger Hauptgruppenelemente

			H			
			2,1			
Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0
K	Ca	Sc	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,8	2,0	2,4	2,8

die Elektronegativitätsdifferenz zweier miteinander verbundener Elemente ist, um so polarer und damit um so stabiler ist die jeweilige Bindung. Fluoressigsäure (C—F; 1,5) ist beispielsweise wesentlich stabiler als die Chloressigsäure (C—Cl; 0,5), und die Alkylchlorphosphonate (P—Cl; 0,9) hydrolysieren bedeutend schneller als die Alkylfluorphosphonate (P—F; 1,9). Diese Aussage steht im Widerspruch zu der Tatsache, daß verschiedene, nahezu unpolare Verbindungen, z. B. die Kohlenwasserstoffe oder Silikone, relativ stabil sind. Dieser Widerspruch klärt sich auf, wenn das Streben der Atome nach symmetrischer Ladungsverteilung berücksichtigt wird.

Nach PAULING ist die «größtmögliche Stabilität erreicht, wenn in jedem Atom alle stabilen Orbitale entweder für Bindungen verwandt oder mit je einem einsamen Elektronenpaar besetzt sind» (Orbital = Elektronenschale). Damit ist auch begründet, weshalb kovalente Bindungen, an denen sich mehr als ein freies Elektronenpaar befindet, meist verhältnismäßig unstabil sind.

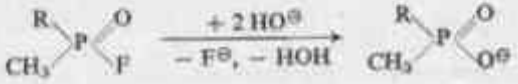
$$|\overline{\underline{Cl}}-\overline{\underline{Cl}}|; \quad |\overline{\underline{O}}-\overline{\underline{Cl}}|^{\ominus}; \quad |\overline{\underline{Cl}}-\overline{\underline{O}}-\overline{\underline{Cl}}| \qquad (21.7\text{-}9)$$

Die Beispiele machen deutlich, daß symmetrische Verbindungen nur dann stabil sind, wenn möglichst viele Außenelektronen der beteiligten Atome an Bindungen beteiligt

Tabelle 21.3 Elektronegativitätsdifferenz und Ionencharakter von Einfachbindungen

Differenz der Elektronegativität	Ionencharakter in %	Differenz der Elektronegativität	Ionencharakter in %
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

sind. Die nicht von Bindungen beanspruchten freien Elektronenpaare verursachen eine gewisse Abstoßung zwischen den Atomen.
Ein weiterer Grund für die geringe Stabilität verschiedener Moleküle ist in vielen Fällen die energetische Begünstigung der Bindungsverhältnisse in den Reaktionsprodukten. So strebt beispielsweise der Sauerstoff die stabile molekulare Form $\langle O = O \rangle$ an. Das Dichlormonoxid ist deshalb sehr labil. Auch die Reaktivität des Hypochloritions kann damit in Zusammenhang gebracht werden.
Wie die Geschwindigkeitskonstanten der basischen Hydrolyse einiger O-Alkyl-methyl-fluorphosphonate (Tab. 21.4) zeigen, ist eine Einschätzung der Bindungsverhältnisse mit Hilfe der Elektronegativitäten nicht formal auf die Reaktivitäten von Molekülen übertragbar.



(21.10)

Tabelle 21.4

R	k_{OH} ($l \cdot mol^{-1} s^{-1}$)
CH_3O	106
C_2H_5O	60,7
n-C_3H_7O	54,0
i-C_3H_7O (Sarin)	25,8
C_2H_5S	19500

Obwohl in allen Fällen eine P—F-Bindung vorliegt, unterscheiden sich diese Verbindungen in ihrer Reaktivität. Man kann deshalb eine Bindung nicht losgelöst vom übrigen Teil des Moleküls betrachten.
Um die Verhältnisse, die durch die statische Verschiebung der Elektronendichte in organischen Verbindungen entstehen, darzustellen, werden der Induktionseffekt und der Mesomerieeffekt benutzt.

Der *Induktionseffekt* (I-Effekt) steht mit der Elektronegativität im Zusammenhang. Atome oder funktionelle Gruppen haben definitionsgemäß +I-Effekte, wenn sie weniger elektronegativ, und −I-Effekte, wenn sie elektronegativer (d.h., stärker elektronenziehend = elektrophil) als Wasserstoff sind.

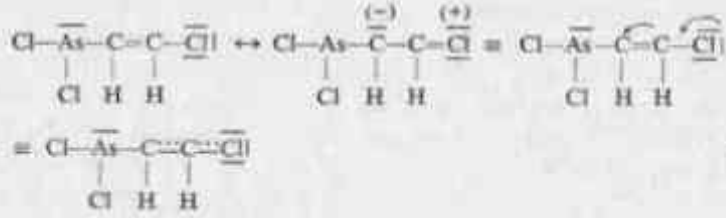
Als Standard gilt die ≡C—H-Bindung, in der der Austausch des Wasserstoffatoms durch einen anderen Substituenten zu einer polaren Bindung führt.

(21.11)

Der äußerste Grenzfall der Verschiebung der Elektronendichte ist die Ionendissoziation, die Bildung von Ionenpaaren bzw. entsprechende Kationen, wie Karbeniumkation und Anionen, z.B. Karbanionen, ein sogenannter ionischer Zustand.
Tritt ein Molekül während der Reaktion in das äußere Kraftfeld des anderen Moleküls ein, so stellt sich in der Verteilung der Elektronendichte eine neue Lage ein, die von Reaktionsbedingungen und anderen Faktoren abhängig ist (gleich dynamischer I-Effekt).

Der *Mesomerieeffekt* (M-Effekt) drückt die Fähigkeit eines Atoms oder einer Atomgruppe aus, mit einer benachbarten Doppelbindung in Mesomerie zu treten. Die Mesomerie ist eine Wechselwirkung zwischen freien Elektronenpaaren und benachbarten Doppelbindungen, die dazu führt, daß das jeweilige Molekül in sogenannten Grenzstrukturen geschrieben werden kann.

Die Elektronen verlassen ihr Oktett und gehen in das des Nachbaratoms über, so daß es dann auch hier elektronenanziehende und -abstoßende Atome und Atomgruppen gibt, die einen − M-Effekt bzw. einen + M-Effekt hervorrufen, z.B.



(21.12)

Für Entgiftungsreaktionen interessiert, daß die Mesomerie von einer Stabilisierung des jeweiligen Systems begleitet ist. Das kommt unter anderem bei den Hydrolyseprodukt-

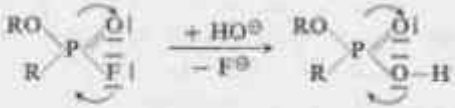
Tabelle 21.5 Beispiele für Induktionseffekte ausgewählter Substituenten

+I-Effekt	−I-Effekt
Metalle	
$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 >$	$-\overset{\oplus}{O}(R)_2 > -\overset{\oplus}{N}(R)_3$;
$-CH_2CH_3 > -CH_3$;	$-\overset{\oplus}{O}(R)_2 > -OR$;
$-O^{\ominus} > -S^{\ominus} > -Se^{\ominus}$	$-\overset{\oplus}{N}(R)_2 > \overset{\oplus}{N}(R)_3 > -N(R)_2$;
	$-F > -OR > -N(R)_2 > -C(R)_3$;
	$-F > -Cl > -Br > -J$;
$-\overset{\oplus}{N}R > -O^{\ominus}$	$-OR > -SR > -SeR$
	$=O > -OR$

Tabelle 21.6 Beispiele für Mesomerieeffekte ausgewählter Substituenten

+M-Effekt	−M-Effekt
$-F > -Cl > -I > -Br$	$=\overset{\oplus}{N}(R)_2 > =NR$
$-N(R)_2 > -OR > -F$	$=O > =NR > =C(R)_2$
	$-N=O > -NO_2 > =C=\underline{\overline{O}} > -C\begin{matrix}\diagup \overline{O}\vert \\ \diagdown OR\end{matrix} > =S=\underline{\overline{O}}$

ten der O-Alkyl-Alkylfluorphosphonate zum Ausdruck. Der von der OH-Gruppe ausgehende +M-Effekt ist stärker als der des Fluoratoms. Die Substitution von Fluor wird daher durch Hydroxidionen begünstigt.



(21.13)

Die Betrachtungen zur Polarität lassen eine Einschätzung über den möglichen Ablauf der Reaktion zwischen zwei Reaktanden zu. Für die richtige Auswahl von Chemikalien als Entgiftungsstoffe und für die Einschätzung der Reaktivität einer Entgiftungsflüssigkeit ist es von Wert, die für die Entgiftung wichtigen Reaktionstypen und -mechanismen näher zu betrachten. Selbstverständlich kann man bei der Entgiftung von chemischen Kampf- oder Giftstoffen alle Reaktionstypen erwarten; das ist von den vorliegenden Bedingungen abhängig. Bekanntlich erfolgt der größte Teil organisch-chemischer Reaktionen unter Bildung oder Einwirkung von Ionen, die, wenn sie sich bilden, meistens einen Übergangszustand darstellen. Die Reaktionsprodukte sind neutrale Verbindungen.

Nach den Ergebnissen der Entgiftungsreaktionen kann es sich um Additions-, Eliminierungs-, Fragmentierungs- oder Substitutionsreaktionen (Symbole: A, E, F und S) handeln. Meist führen sie zu einer asymmetrischen Spaltung der kovalenten Bindung (gleich «Heterolyse»), im Prinzip zu polaren, ionischen Reaktionen, bei denen das Bindungselektronenpaar bei einem Bindungspartner verbleibt bzw. vom Reagens mitgebracht wird. Begünstigt werden solche Reaktionen in polaren Lösungsmitteln, da diese durch Solvatation zur Stabilisierung und zur Trennung der Ionen beitragen. Formal ist diese Erscheinung der elektrolytischen Dissoziation ähnlich.

$$R-X \rightleftharpoons \underset{\text{enges Ionenpaar}}{R^{\oplus}X^{\ominus}} \rightleftharpoons \underset{\text{durch Lösungsmittel getrenntes Ionenpaar (solvatisiertes Ionenpaar)}}{R^{\oplus}(S)X^{\ominus}(S)} \rightleftharpoons \underset{\text{freie solvatisierte Ionen}}{R^{\oplus} + X^{\ominus}} \rightarrow \text{Reaktionsprodukte}$$

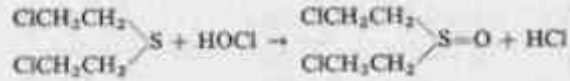
(S): Lösungsmittelmoleküle
R−X: polarisierte Verbindung

(21.14)

Bei den organisch-chemischen Reaktionen ionischen Typs kann es auch zu Reaktionen zwischen Molekülen ohne formelle Ladungen kommen. Die Reagenzien sind weder kationisch noch anionisch. Man bezeichnet sie deshalb als elektrophil oder nukleophil.

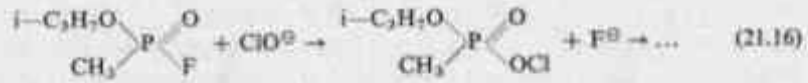
Elektrophile Reagenzien sind Elektronenakzeptoren, und zwar solche, die im Verlauf der Reaktion ihre Valenzelektronenhülle durch Aufnahme von Elektronen zum Elektronenoktett ergänzen. Sie gehen in elektrophile Reaktionen (Symbol E) ein und werden oft in einem der Reaktion vorgelagerten Gleichgewicht gebildet. Nukleophile Reagenzien sind Elektronendonatoren. Sie besitzen einen Elektronenüberschuß und geben im Verlauf der Reaktion Elektronen ab. Es sind nukleophile Reaktionen (Symbol N).

Entgiftungsreaktionen können nukleophile oder elektrophile sein. Die Oxydation von Schwefelyperit mit hypochloriger Säure ist eine elektrophile,



(21.15)

die durch Hypochloritionen geförderte Sarinhydrolyse ist eine nukleophile Reaktion.



(21.16)

Prinzipiell tritt der Entgiftungsstoff bzw. die aktive entgiftende Komponente, da sie außerdem im Überschuß vorliegt, als Reagens auf. Entsprechend seiner Eigenschaft

Tabelle 21.7 Reagenzien (ausgewählte Beispiele)

elektrophile	nukleophile
positive Ionen:	negative Ionen:
$H_3O^{\oplus}$, $Na^{\oplus}$,	$HO^{\ominus}$, $ClO^{\ominus}$, $HS^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$,
$Cl^{\oplus}$, $\equiv C^{\oplus}$	$HOO^{\ominus}$
Verbindungen mit unvollständigen Elektronenschalen bzw. elektrisch neutralen Atomen mit Elektronenlücken:	Verbindungen mit freien Elektronenpaaren:
$AlCl_3$, BF_3, $\ddot{O}$, $\ddot{S}$	$H-\ddot{O}-H$, $\ddot{N}H_3$, $R\ddot{N}H_2$
	$R-\ddot{O}-H$
Verbindungen mit positiven partiellen Ladungen:	Verbindungen mit negativen partiellen Ladungen:
$\equiv P^{\delta+}-O^{\delta-}$, $R-CH_2^{\delta+}-X^{\delta-}$	$>C^{(+)}-\ddot{C}^{(-)}<$

reagiert es mit den Kampfstoffen nukleophil oder elektrophil. Der Charakter einer Entgiftungsreaktion wird somit vorrangig durch den Entgiftungsstoff bestimmt.
Alle bisherigen Betrachtungen erlauben nur eine qualitative Aussage über den Reaktionsverlauf. Genauere Vorstellungen ergeben sich aus der chemischen Reaktionskinetik und chemischen Thermodynamik.

21.1.2. Zur Reaktionskinetik der Entgiftungsreaktionen

Die chemische Reaktionskinetik untersucht den zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen, ihre Geschwindigkeiten sowie den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Geschwindigkeit und die Reaktionsmechanismen (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie).
Oberflächlich oder zu praktisch betrachtet, kann man eine Entgiftungsreaktion nach dem zeitlichen Ablauf unter vorgegebenen Bedingungen beurteilen. Es genügt, experimentell festzustellen, ob innerhalb einer bestimmten Zeit der Kampfstoff so umgesetzt wurde, daß er keine pharmakologisch-toxischen Kampfstoffeigenschaften mehr besitzt. Genauer ist es, die absoluten bzw. spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten zu ermitteln, um daraus die Reaktionsmechanismen und günstigsten Reaktionsbedingungen abzuleiten. Schon mit Hilfe der grundlegenden Gesetzmäßigkeiten für kinetisch einfache Reaktionen lassen sich gewisse Parameter ermitteln, die Einfluß auf die Geschwindigkeit von Entgiftungsreaktionen haben. Solche Parameter sind Temperatur, Art des Lösungsmittels, Katalysatoren, Überschuß eines Reaktanten, z. B. Wasser von wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten. Mit den kinetisch gewonnenen Erkenntnissen können Entgiftungsprozesse verbessert werden, bzw. sie setzen die Grenzen für die Verwendung einer Chemikalie als Entgiftungsstoff.

Die wichtigsten kinetischen Kriterien einer chemischen Reaktion sind Reaktionsgeschwindigkeit, Geschwindigkeitsgesetz und Reaktionsordnung.

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion wird am besten definiert als

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \tag{21.17}$$

wobei V = Volumen und n = Molzahl des Ausgangs (+) – oder Endproduktes (−) ist. Bei Entgiftungsreaktionen, wie überhaupt bei Reaktionen in Lösungen, sind die Volumenänderungen so klein, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Konzentrationsgradienten dc/dt determiniert werden kann,

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \tag{21.18}$$

wobei $c = n/V$ gewöhnlich in mol · l^{-1} und t möglichst in Sekunden, oft auch in Minuten angegeben wird.
Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen nach der stöchiometrischen Gleichung

$$aA + bB + cC + \ldots \rightarrow mM + nN + \ldots \tag{21.19}$$

wird bei Entgiftungsreaktionen meist als eine mit der Zeit stetig abnehmende Konzentration eines oder der Reaktanden – d[A]/dt dargestellt, weniger mit der zunehmenden Konzentration des oder der Reaktionsprodukte d[M]/dt. Liegt eine einfache Reaktion (gleich Elementarreaktion: Reaktion, die in einem Schritt verläuft) vor, ist bei homogenen, isothermen und isochoren Verhältnissen

$$-\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = k[A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \tag{21.20}$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k([A_0] - x)^a \cdot ([B_0] - x)^b \cdot \ldots \tag{21.21}$$

$$-\frac{1}{a}\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{b}\frac{\mathrm{d}[B]}{\mathrm{d}t} = \ldots = \frac{1}{m}\frac{\mathrm{d}[M]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{n}\frac{\mathrm{d}[N]}{\mathrm{d}t} = \ldots \tag{21.22}$$

[A], [B], [C], [M], [N] sind die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer zur Zeit t. Mit [A_0]... werden die Anfangskonzentrationen zur Zeit $t = 0$ bezeichnet, und x ist die Konzentration des Reaktionsteilnehmers zur Zeit t, im obigen Fall [A_0] – [A].
$a, b, m, n \ldots$ sind die Molzahlen. Die Summe dieser Exponenten ist die Reaktionsordnung. Handelt es sich bei A, B und C um drei verschiedene Verbindungen, so sind alle Reaktionen, für die die folgenden Geschwindigkeitsgesetze gelten, 3. Ordnung:

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -k[A]^3; \quad \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -k[B][A]^2; \quad \frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -k[A][B][C] \tag{21.23-25}$$

In bezug auf A ist (21.23) auch eine Reaktion 3. Ordnung, (21.24) eine 2. Ordnung und in bezug auf B 1. Ordnung, und (21.25) ist in bezug auf die einzelnen Reaktanden eine Reaktion 1. Ordnung.
In den Gleichungen ist k gleich einem Proportionalitätsfaktor, der der momentanen Geschwindigkeit bei der Einheitskonzentration entspricht. Man bezeichnet ihn als spezifische Reaktionsgeschwindigkeit oder mit Geschwindigkeitskonstante. Ihre Dimension ist von der Reaktionsordnung abhängig (s. Tab. 21.8).
Die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht dem Wert k, wenn alle Konzentrationen, die in der Geschwindigkeitsgleichung auftreten, eins sind.
Ist bei einer Reaktion $A + B \rightarrow$ Produkte die Konzentration von B praktisch unabhängig von der Zeit, d. h., es ändert sich nur die Konzentration eines Reaktionspartners, so zeigt die Reaktion eine Zeitabhängigkeit 1. Ordnung und wird als pseudoerste Ordnung bezeichnet. Das trifft sehr viel auf Entgiftungsreaktionen zu, bei denen sich die

Tabelle 21.8 Geschwindigkeitsgesetze und Reaktionsordnungen einfacher Reaktionen

	Reaktionsgleichung		Geschwindigkeitsgesetz	Reaktionsordnung
a)	A	→ Produkte	$-\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = k[A]$	1. Ordnung
b)	$A + B$	→ Produkte $[A] = [B]$	$-\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = k[A][B]$	2. Ordnung
c)	$A + B + C$	→ Produkte $[A] = [B] = [C]$	$-\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = k[A]^3$	3. Ordnung
d)	$A + B + C + \ldots$	→ Produkte $[A] = [B] = \ldots$	$-\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = k[A]^n$	n. Ordnung

	integriertes Geschwindigkeitsgesetz[1])	Halbwertzeit $t_{1/2}$	Dimension von k
a)	$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{[A_0]}{[A]}$	$\frac{\ln 2}{k}$	s^{-1}, min^{-1}
b)	$k = \frac{2{,}303}{t([A_0] - [B_0])} \lg \frac{[A][B_0]}{[B][A_0]}$	$\frac{1}{k[A_0]}$[2])	$\mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$
c)	$k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A_0]^2}\right)$	$\frac{3}{2[A_0]^2}$	$\mathrm{l^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}}$
d)	$k = \frac{1}{(n-1)t}\left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A_0]^{n-1}}\right)$	$\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)[A_0]^{n-1}}$	$\mathrm{l^{n-1} \cdot mol^{-(n-1)} \cdot s^{-1}}$

[1]) Durch Integration zwischen den Grenzen $[A_0]$, $[B_0]$ ... und $[A]$, $[B]$ ... bzw. zwischen $t = 0$ und t.
[2]) Für Reaktion $2A \rightarrow B + C$.

Wasserstoffionenkonzentration nicht oder unbedeutend ändert, z.B. bei der basischen Hydrolyse oder, wenn die aktive Komponente ein Katalysator ist, eine Substanz, die sich ebenso schnell zurückbildet, wie sie verbraucht wird.
Bei Entgiftungsreaktionen findet man oft überhaupt keine Proportionalität zu irgendeiner Konzentration der beteiligten Reaktionspartner. Die Reaktionsgeschwindigkeit muß dann durch komplizierte Zwei- oder Dreiparametergleichungen beschrieben werden. Es sind Reaktionen, die über mehrere Einzelschritte verlaufen, von denen jeder für sich als eine einfache Reaktion betrachtet wird, deren Geschwindigkeit durch ein einfaches Geschwindigkeitsgesetz gegeben ist. Aus der Folge dieser Reaktionen ergibt sich der Reaktionsmechanismus als Gesamtheit der bei der Reaktion auftretenden Übergangszustände und Zwischenprodukte.

Die meisten Entgiftungsreaktionen sind Mehrstufenreaktionen (gleich komplexe Reaktionen) und verlaufen über ein oder mehrere Zwischenprodukte bzw. bestehen aus zwei oder mehreren Elementarreaktionen. Da bei der Entgiftung die Vollständigkeit der Reaktion angestrebt wird, spielen reversible Reaktionen (Gleichgewichtsreaktionen) eine untergeordnete Rolle. Bedeutung haben sie allerdings bei der Betrachtung der Verhältnisse in Entgiftungsflüssigkeiten oder gar in Entgiftungsmittelgemischen bzw. beim Studium der Hydrolyse chemischer Kampfstoffe. Entgiftungsreaktionen sind meistens Folgereaktionen mit relativ instabilen Zwischenprodukten, z. B. von der Art

$$A \overset{k_1}{\rightleftharpoons} B$$

$$\frac{B + C \xrightarrow{k_2} D}{A + C \longrightarrow D} \tag{21.26}$$

$$A + B \xrightarrow{k_1} C$$

$$\frac{C + D \xrightarrow{k_2} \text{Produkte}}{A + B + D \longrightarrow \text{Produkte}} \tag{21.27}$$

oder es sind auch Parallelreaktionen (gleich Konkurrenz-, Nebenreaktionen). Bei den letzteren laufen die einzelnen Elementarschritte nebeneinanderher, der Reaktand oder ein Zwischenprodukt geht in mehrere Reaktionen ein.

$$A + B \begin{cases} \xrightarrow{k_1} X + \dots \\ \xrightarrow{k_2} Y + \dots \end{cases} \tag{21.28}$$

$$A + C \xrightarrow{k_1} X + \dots \tag{21.29}$$

$$B + C \xrightarrow{k_2} Y + \dots$$

Die letzte Art, bei der zwei Reaktionspartner um einen dritten konkurrieren, tritt bei Entgiftungen seltener auf!

Bei den Folgereaktionen ist der langsamste Reaktionsschritt für die gesamte Reaktion geschwindigkeitsbestimmend. Ein einfaches Zeitgesetz gibt die Zahl der an der Bildung des Übergangszustandes beteiligten Reaktanden an. Sind es mindestens zwei Elementarschritte und ein Übergangszustand, so stimmt die einfache Geschwindigkeitsgleichung nicht mit der stöchiometrischen überein.

Tritt in einer Geschwindigkeitsgleichung eine Summe von Gliedern auf, z. B.

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A][B] + k_2 [A][B] = (k_1 + k_2)[A][B] \tag{21.30}$$

so bilden sich Reaktionsprodukte durch Parallelreaktionen.

Regel). Ursache für die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit ist die Erhöhung des Grades der Verteilung der Energie auf die Teilchen des Systems. Es vergrößert sich der Anteil der reaktionsfähigen Teilchen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit.
Zwischen dem Logarithmus von k und der reziproken Temperatur T besteht ein linearer Zusammenhang (s. Bild 21.3), gegeben durch

$$\lg k = C - \frac{A}{T} \tag{21.31}$$

mit T als absolute Temperatur und C und A als Konstanten. Allgemein gilt für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit die ARRHENIUS-Gleichung

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}; \quad k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \tag{21.32}$$

in der R die allgemeine Gaskonstante und A und E_A empirische Konstanten sind. Die Aktionskonstante A besitzt dieselbe Dimension wie k, und E_A bezeichnet man als Aktivierungsenergie der Reaktion. E_A läßt sich aus den Geschwindigkeitskonstanten bei zwei verschiedenen Temperaturen ermitteln (s. Bild 21.3).
Je größer die Aktivierungsenergie E_A ist, um so kleiner ist die Geschwindigkeitskonstante k, und damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit geringer.
Weitere Parameter, die die Reaktionsgeschwindigkeit von Entgiftungsreaktionen beeinflussen, werden in den folgenden Abschnitten mitbehandelt.

21.1.3. Entgiftung mit wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten

Das hydrolytische Verhalten der einzelnen Kampf- und Giftstoffe wurde im Band 1 behandelt. Einige Kampfstoffe hydrolysieren relativ schnell, z. B. Sarin. Es genügt, bei solchen Kampfstoffen die Hydrolyse zu fördern, um sie zu entgiften bzw. unschädlich zu machen. Für die Entgiftung von Technik, Straßen usw. reichen wäßrige Lösungen von hydrolysefördernden Chemikalien aus. Da Wasser als Reagens von geringer nukleophiler Potenz ist, müssen sie eine bessere Nukleophilie oder eine stärkere Basizität haben. Außerdem kann die Hydrolysegeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Das wird bei der Entgiftung von Bekleidung und Ausrüstungsgegenständen durch Heißdampf oder in kochendem Wasser praktiziert. Unter derartigen günstigen Bedingungen lassen sich auch viele bei normalen Temperaturen langsam hydrolysierende Kampfstoffe wie Schwefelyperit oder Soman entgiften.
Die Hydrolyse ist für manche Kampfstoffe die direkte oder indirekte Umkehrung ihrer Bildungsreaktion, deshalb kann sie reversibel sein, und es kommt zur Ausbildung eines Reaktionsgleichgewichts. Ein typisches Beispiel dafür liefert die Yperithydrolyse. Es ist eine Folgereaktion, die über mehrere Stufen bzw. mehrere Schritte verläuft, bei der nur der letzte Schritt irreversibel ist

$$ClCH_2CH_2SCH_2CH_2Cl \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ClCH_2CH_2\overset{\oplus}{S}\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} + Cl^{\ominus} \tag{21.33}$$

$$ClCH_2CH_2\overset{\oplus}{S}\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix} + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ClCH_2CH_2SCH_2CH_2OH + H^{\oplus} \qquad (21.34)$$

$$ClCH_2CH_2SCH_2CH_2OH \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!\overset{\oplus}{S}CH_2CH_2OH + Cl^{\ominus} \qquad (21.35)$$

$$\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!\overset{\oplus}{S}CH_2CH_2OH + H_2O \xrightarrow{k_4} HOCH_2CH_2SCH_2CH_2OH + H^{\oplus} \qquad (21.36)$$

Die langsamsten Reaktionsschritte sind die Bildung der Sulfoniumionen (21.33) und (21.35), $k_1 \ll k_2$ und $k_3 \ll k_4$. Sie sind für die Hydrolyse geschwindigkeitsbestimmend, obwohl die Sulfoniumionen sehr reaktionsfreudig sind, $k_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-3} s^{-1}$, $k_3 = 4{,}3 \cdot 10^{-3} s^{-1}$. Deshalb besteht für diesen Reaktionsschritt die Gleichgewichtsbeziehung

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[(CH_2)_2\overset{\oplus}{S}CH_2CH_2Cl]\,[Cl^{\ominus}]}{[\text{Yperit}]} \qquad (21.37)$$

Es ist eine S_N1-Reaktion, da die Konzentration der Chloridionen relativ klein ist. Die meisten mit einem langsamen, reversiblen Schritt anlaufenden Umsetzungen sind Substitutionsreaktionen 1. Ordnung. Durch Zunahme der Chloridionenkonzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit schnell ab, das Gleichgewicht verschiebt sich nach links, d. h., Chlorionen hemmen die Hydrolyse (s. Tab. 21.9).
Zur gleichen Feststellung gelangt man beim 2. Reaktionsschritt. Die Yperithydrolyse wird mit zunehmender $[H^{\oplus}]$ langsamer, deshalb ist auch die Geschwindigkeitskonstante für die Yperithydrolyse $k < k_1$ ($k = 1{,}0 \cdot 10^{-3} s^{-1}$).
Im alkalischen Medium sind durch die Bindung der Wasserstoffionen keine Rückreaktionen mehr möglich. Kinetisch ändert sich nur wenig, dennoch verläuft die Bildung der Sulfoniumionen bzw. die Umsetzung zu den Folgeprodukten irreversibel.

Tabelle 21.9 Die Abhängigkeit der Halbwertzeit der Yperithydrolyse von der Chlorionenkonzentration bei 27 °C nach BARLETT und SWAIN [J. Am. Chem. Soc. *71* (1949), S. 1413]

$Cl^{\ominus}$ mol · l^{-1}	$t_{1/2}$ min	$Cl^{\ominus}$ mol · l^{-1}	$t_{1/2}$ min
0	6,55	0,019	8,75
0,0019	6,77	0,038	11,1
0,0096	7,64	0,142	24,0

Gegenüber einem neutralen oder schwach sauren Medium nimmt in einem stark alkalischen die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse um etwa 20% zu. Das reicht in diesem Fall nicht aus, um Schwefelyperit bei normalen Temperaturen mit Alkalihydroxidlösungen in kurzer Zeit quantitativ zu entgiften.
Im Gegensatz dazu wird die Hydrolyse von Sarin derartig im alkalischen Medium beschleunigt (k_w $10^{-5}\,s^{-1}$, k_{OH} $25{,}8\,l \cdot mol^{-1}s^{-1}$), daß im stark alkalischen Medium die quantitative Umsetzung in ganz kurzer Zeit erfolgt. Die Reaktion wird durch beide Reaktanden bestimmt:

$$\frac{d\,[\text{Sarin}]}{dt} = k_{OH}\,[\text{Sarin}]\,[HO^{\ominus}] \tag{21.38}$$

und ist demit eine Reaktion 2. Ordnung.
Bei der Entgiftung kann man voraussetzen, daß die entgiftende Komponente im Überschuß vorliegt. Im stark alkalischen Medium ist die Hydroxidionenkonzentration viel größer als die vom Sarin, so daß $[HO^{\ominus}]$ während der Reaktion konstant bleibt und sich ergibt:

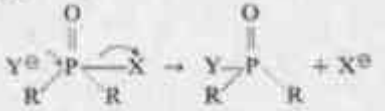
$$\frac{d\,[\text{Sarin}]}{dt} = k_{OH}\,[\text{Sarin}]\,[HO^{\ominus}] = k\,[\text{Sarin}] \tag{21.39}$$

mit $k = k_{OH}\,[HO^{\ominus}]$ (gleich Pseudoreaktion 1. Ordnung). Das trifft zu, wenn etwa ein zehnfacher Überschuß vorliegt.
Im Fall der basischen Hydrolyse von Sarin in Gegenwart von Hydroxidionen neigt man dazu, von einer katalytischen Reaktion zu sprechen. Das trifft für viele Entgiftungsreaktionen der Alkylfluorphosphonate in wäßrigem Medium zu, bei denen nukleophile Reagenzien beteiligt sind (gleich nukleophile Katalyse). Einige elektrophile Katalysen sind auch bekannt, z. B. die durch Wasserstoffionen geförderte Sarinhydrolyse.

Zur Entgiftung der Kampfstoffe eignen sich nur positive Katalysatoren. Das sind Stoffe, die die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen, ohne selbst dauernde Veränderungen zu erfahren. Prinzipiell sind es dann als Entgiftungsstoffe verwendete Chemikalien, die in Wasser löslich sind. Das setzt natürlich auch eine gewisse Löslichkeit der Kampfstoffe in Wasser voraus. Katalysator und Reaktand liegen in einer Phase vor (gleich homogene Katalyse).

Heterogene Katalysen, bei denen Katalysator und Reaktand in zwei verschiedenen Phasen vorliegen, trifft man bei Entgiftungs-Naß-Reaktionen nicht an, wohl aber bei der Entgiftung der Luft von Kampfstoffdämpfen und -gasen durch bestimmte Filtermaterialien, wie sie unter anderem in Atemschutzfiltern Verwendung finden.
Die für die Förderung der Hydrolyse von Fluorphosphororganylen bekanntgewordenen Katalysatoren sind nicht nur wegen ihrer basischen Eigenschaften katalytisch wirksam, sondern auf Grund ihrer nukleophilen Eigenschaft. Am bekanntesten ist für

die praktische feldmäßige Entgiftung das Hypochlorition, $ClO^{\ominus}$. Diese Katalysatoren reagieren mit dem Kampfstoff zu einer labilen Zwischenverbindung entweder durch nukleophile Substitution oder durch Addition. Die Übergangsverbindung setzt sich dann mit dem Reagens (hier also Wasser, sofern ein alkalisches Medium vorliegt mit Hydroxidionen) zu ungiftigen Produkten um.
Die nichtkatalysierten nukleophilen Substitutionsreaktionen mit Phosphororganylen erfolgen nach

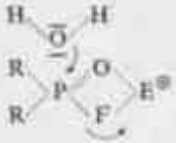


(21.40)

in einer Stufe. Handelt es sich um eine durch einen nukleophilen Katalysator ($N^{\ominus}$) beschleunigte Substitution, so verläuft diese über zwei Stufen

(21.41)

bei der jede Stufe aus mehreren Schritten besteht, wo sich die Übergangsverbindungen bzw. -zustände bilden. Das Prinzip der Wirkung der Katalysatoren beruht darauf, daß durch den Katalysstor die partielle Teilladung des Phosphoratoms durch die Polarisierung der P=O-Bindung erhöht wird. Das begünstigt den nukleophilen Angriff des Hydroxidions. Das trifft auch für die saure oder elektrophile Katalyse von Fluorphosphororganylen zu, bei denen durch die Katalysatoren ($E^{\oplus}$), z.B. durch Metallionen, nukleophile Angriffe auf das Phosphoratom ermöglicht werden.



(21.42)

Diese Beispiele zeigen, daß für den Verlauf einer Reaktion nicht nur die statische Verteilung der Elektronendichte im Molekül maßgebend ist, sondern darüber hinaus die Leichtigkeit, mit der sich die Elektronen verschieben lassen.

Die Neigung der Moleküle, einem von außen wirkenden Elektronenzug oder auch Elektronendruck nachzugeben, wird als Polarisierbarkeit bezeichnet. Durch die Polarisation erhöht sich die Reaktivität des jeweiligen Moleküls (vgl. auch den Einfluß der Mesomerie).

Eine Molekülgruppe ist um so stärker polarisierbar, je weniger polarisiert sie bereits vorliegt. Reaktionen mit leicht oder mit relativ leicht polarisierbaren Molekülen lassen sich, wie schon deutlich wurde, bevorzugt durch Katalysatoren beschleunigen. Die

Wirkungsmechanismen der Katalysatoren sind sehr vielgestaltig. Entscheidend ist der Einfluß des jeweiligen Stoffes auf die Aktivierungsenergie der Reaktion, die als Energiebarriere zwischen den Energien des Ausgangs- und des Endzustands aufzufassen ist.
Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie E_A ist dadurch möglich, daß eine Reaktion in Teilreaktionen, z. B. in zwei Folgereaktionen, zerfällt, deren Aktivierungsenergie insgesamt geringer ist als die für die unkatalysierte Reaktion (s. Bild 21.4).
Chemische Katalysatoren ändern zwar die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber die Lage eines Reaktionsgleichgewichts. Durch sie wird die Gleichgewichtslage schneller eingestellt, aber an der Ausbeute ändert sich nichts.
Katalytische Reaktionen sind oft kompliziert, und es kommen jedoch auch häufig solche Mechanismen vor, bei denen die Energiesenkung durch den Einfluß des Katalysators auf die Ausgangsverbindung oder Zwischenverbindung entsteht, ohne daß der Katalysator eine Substitutionsreaktion eingeht.

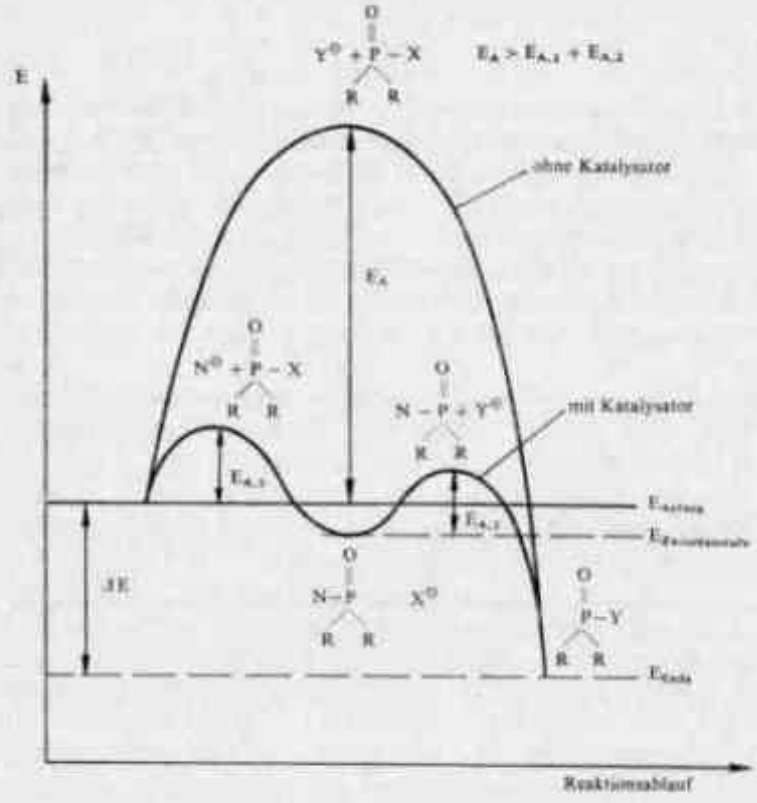


Bild 21.4 Energieverhältnisse bei einer unkatalysierten Reaktion und unter der Mitwirkung eines Katalysators

Solche Wirkungen können ebenfalls durch genügend polare Lösungsmittel hervorgerufen werden. Sie sind jedoch auf die Säure- oder Basenkatalyse beschränkt.
Verschiedene Kampfstoffe haben selbst nukleophile Funktionen im Molekül, z. B. die Yperite (als Thioäther bzw. Amine) und die V-Kampfstoffe, die Schwefel und Stickstoff enthalten. Reaktionen mit nukleophilen Reagenzien setzt bei ihnen ein Reaktionszentrum voraus, das einen gewissen Elektronenbedarf besitzt. Ist ein solches Zentrum vorhanden (vgl. Yperite), dann kann das dazu führen, daß das von außen angreifende nukleophile Reagenz durch die nukleophile Funktion im gleichen Molekül ersetzt wird (gleich Nachbargruppeneffekt). Die Wirkung ist vom Elektronenbedarf des reaktiven Zentrums abhängig. Bei den Yperiten begünstigt sie die Reaktion, nicht aber so, daß bei normalen Temperaturen in wäßrigen Medien quantitative Umsetzungen in kurzer Zeit erfolgen.
Bei den V-Kampfstoffen ist der $-I$-Effekt der S-Alkylaminoalkylgruppe schwächer als der der O-Alkylgruppe (vgl. Tab. 21.5), was eine große Elektronendichte am Phosphoratom zur Folge hat. Diese wirkt sich ungünstig für Reaktionen mit nukleophilen Reagenzien aus, so daß solche Reaktionen in wäßrigen Lösungen für die Entgiftung keinen praktischen Wert haben. Durchaus reagieren aber solche Kampfstoffe mit elektrophilen Reagenzien und lassen sich deshalb mit oxydierenden oder chlorierenden Entgiftungsstoffen zu Verbindungen ohne Kampfstoffeigenschaften umsetzen. Thioäther (S-Yperit) lassen sich leicht oxydieren, Amine (N-Yperite) besser chlorieren, und V-Stoffe können auf beiden Wegen entgiftet werden.
Besondere Bedeutung haben in solchen Fällen die Gleichgewichtsvorgänge und -bedingungen für das Verständnis des Verhaltens von Entgiftungsflüssigkeiten. Damit eine wäßrige Entgiftungsflüssigkeit möglichst viele chemische Kampfstoffe entgiftet, muß sie nukleophile und oxydierende bzw. chlorierende Ionen oder Moleküle enthalten, ohne daß es dabei zu Störungen kommt. Die entgiftenden aktiven Anteile der Lösung müssen in ausreichender Konzentration in der Lösung vorhanden sein. Das ist nur unter Beachtung der Gleichgewichtsbeziehungen möglich, wobei es sich um Dissoziations- und Hydrolysegleichgewichte handeln kann.
Als Beispiel ist das Verhalten von Hypochloriten in wäßrigen Lösungen ausgewählt worden. Hypochlorite sind die Salze der hypochlorigen Säure und haben für die Entgiftung große Bedeutung. Sie dissozieren nach

$$MeOCl \rightleftharpoons Me^{\oplus} + ClO^{\ominus} \tag{21.43}$$

und hydrolysieren nach

$$ClO^{\ominus} + H_2O \rightleftharpoons HClO + HO^{\ominus} \tag{21.44}$$

Für die letzte reversible Reaktion gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtsbeziehung

$$K_{HOCl} = \frac{[HO^{\ominus}]\,[HOCl]}{[H_2O]\,[ClO^{\ominus}]} \tag{21.45}$$

K ist die thermodynamische Gleichgewichtskonstante, d.h., bei einer konstanten Temperatur und bei gegebenen Ausgangskonzentrationen liegen alle Reaktionsteilnehmer in ganz bestimmten Konzentrationen vor. Entsprechen alle Konzentrationen dem chemischen Gleichgewichtszustand, dann ist die Geschwindigkeit dieser reversiblen Reaktion gleich Null.

Beeinflussen lassen sich die Konzentrationen durch Fremdionenzusätze. Wird z.B. die Wasserstoffionenkonzentration erhöht, so erniedrigt sich durch die Bildung von undissoziiertem Wasser die Hydroxidionenkonzentration $[HO^{\ominus}]$. Damit die Gleichgewichtsbeziehungen eingehalten werden, reagieren weitere Hypochloritionen, $ClO^{\ominus}$ mit Wasser, und die Konzentration an undissoziierter hypochloriger Säure, HOCl, nimmt zu. Mit

$$K_{H_2O} = \frac{[HO^{\ominus}]\,[H^{\oplus}]}{[H_2O]}; \quad [HO^{\ominus}] = K_{H_2O}\frac{[H_2O]}{[H^{\oplus}]} = \frac{K_W}{[H^{\oplus}]} \tag{21.46}$$

ergibt sich die Gleichgewichtsbeziehung

$$K_{HOCl} = K_W \frac{[HOCl]}{[H^{\oplus}]\,[ClO^{\ominus}]}, \tag{21.47}$$

nach der sich mit zunehmender $[H^{\oplus}]$ das Verhältnis $[HOCl]\,[ClO^{\ominus}]$ zugunsten von [HOCl] ändert (vgl. Tab. 21.10).

Der Anteil des in wäßrigen Hypochloritlösungen vorliegenden aktiven Gesamtchlorgehalts ist beim pH 7,5 für die hypochlorige Säure und für die Hypochloritionen gleich groß.

Universell wirkende hypochlorithaltige wäßrige Entgiftungsflüssigkeiten müssen neben den nukleophil reagierenden Hypochloritionen eine optimale Konzentration an freier hypochloriger Säure enthalten. Diese besitzt eine bessere Oxydationswirkung als das Hypochlorition. Ein solches Medium reagiert mit den meisten Kampfstoffen, gleich ob sie nukleophile Reaktionszentren im Molekül enthalten. Die hypochlorige Säure ist sehr unbeständig. Deshalb kommt es darauf an, daß je nach der Zusammensetzung

Tabelle 21.10 Konzentration von hypochloriger Säure in Prozent beim pH 5 bis 12 und 25 °C

pH	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5
[HOCl]	99,7	99,1	96,9	91,0	76,0	50,0
pH	8,0	8,5	9,0	10,0	11,0	12,0
[HOCl]	24,0	9,1	3,1	0,31	0,03	0,003

Tabelle 21.11 Gehalt (in %) von hypochloriger Säure in sauren wäßrigenChlorlösungen (pH 1 bis 4,5) bei 25 °C in Abhängigkeit vom Gesamtgehalt an aktivem Chlor (in $mg \cdot l^{-1}$)

pH	0,01 $mg \cdot l^{-1}$	0,1 $mg \cdot l^{-1}$	1 $mg \cdot l^{-1}$	5 $mg \cdot l^{-1}$
1,0	96,5	73,7	21,8	6,5
2,0	99,6	96,5	73,7	41,2
3,0	99,06	99,6	96,5	87,5
4,0	99,0	99,96	99,6	98,5
4,5	99,99	99,99	99,96	99,5

des verfügbaren Entgiftungsstoffs bei der Herstellung der Entgiftungsflüssigkeit optimale Gleichgewichtskonzentrationen durch den richtigen pH-Wert erhalten werden.
Wird bei Hypochloritlösungen die Wasserstoffionenkonzentration weiter erhöht ($pH < 5$), so nimmt die Konzentration an hypochloriger Säure nach der für dieses Medium gültigen Gleichgewichtsbeziehung

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + H^{\oplus} + Cl^{\ominus} \tag{21.48}$$

$$K = \frac{[HOCl]\,[H^{\oplus}]\,[Cl^{\ominus}]}{[Cl_2]\,[H_2O]} \tag{21.49}$$

bei konstanter Gesamtchlorkonzentration ab. Um günstige Voraussetzungen für Chlorierungsreaktionen zu schaffen, wären in solchen Lösungen ein niedriger pH-Wert und ein gewisser Anteil von freiem Chlor (Cl_2 als Chlorhydrat) Voraussetzung, und das ist vom Gesamtchlorgehalt abhängig (vgl. Tab. 21.11).
In diesen Medien existieren keine Hypochloritionen mehr. Sie werden deshalb nur für spezielle (spezifische) Entgiftungsreaktionen verwendet (z. B. geeignet für die Entgiftung von Stickstoffyperiten).
Aus den Betrachtungen ist erkennbar, daß in wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten Dissoziations- und Hydrolysegleichgewichte vorliegen können. In ideal verdünnten Lösungen sind Salze wie das Natriumhypochlorit zu 100% dissoziiert. Entgiftungsflüssigkeiten sind aber reale Lösungen. Es kommt zu Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der Komponenten. Die als Entgiftungsstoffe benutzten Chemikalien sind zumeist keine reinen Verbindungen, und so werden durch solche Faktoren die Gleichgewichte beeinflußt, und es stellt sich ein scheinbarer Dissoziationsgrad ein.
Durch die Anwesenheit eines Überschusses der gleichen Ionenart in dem zur Herstellung der Entgiftungsflüssigkeit verwendeten Wasser kann die Dissoziation des Entgiftungsstoffs zurückgedrängt werden. So ist es nicht zweckmäßig, stark kalkhaltiges Wasser zur Herstellung von Kalziumhypochloritlösungen zu verwenden.
Kriterien für die Beurteilung der Dissoziation und der Hydrolyse sind die Disso-

ziationskonstante K_b und die Hydrolysekonstante $K_{Hydr.}$. So ergibt sich, daß bei Chloraminen mit hohen Hydrolysekonstanten, die nach

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!Cl + H_2O \rightleftharpoons \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!H + HOCl \qquad (21.50)$$

hydrolysieren, der Anteil an hypochloriger Säure in verdünnten Lösungen hoch ist. Diese Lösungen sind in ihrer Wirksamkeit mit Hypochloritlösungen bei gleichem Gehalt an aktivem Chlor vergleichbar. Die Gleichgewichtsbeziehung für die Chloraminhydrolyse läßt den Unterschied zu den

$$K = \frac{[RR'NH]\,[HOCl]}{[RR'NCl]\,[H_2O]} \qquad (21.51)$$

Hypochloriten erkennen. Das Hypochlorit wird bei einer Oxydationsreaktion unter Chloridbildung und Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration verbraucht. Entsprechend ändert sich das vom pH-Wert abhängige Verhältnis $[HOCl]/[ClO^{\ominus}]$. Bei den Chloraminen wird der Anteil der hypochlorigen Säure während einer Reaktion geringer, weil das bei der Hydrolyse frei werdende Amin durch den Verbrauch von aktivem Chlor gleichermaßen zunimmt und eine weitere Hydrolyse durch Verschiebung des Gleichgewichts nach links verhindert.

Die Verwendung von Chloraminen als Entgiftungsstoffe ist begrenzt und beschränkt sich auf verschiedene Kampfstoffe. In alkalischen Lösungen zersetzen sich die Chloramine. Solche Lösungen wären die Voraussetzung für die Existenz von Hypochloritionen, aber die Hypochlorite greifen die R—N-Bindungen an.

Wasser ist das zugänglichste Lösungmittel und damit vom ökonomischen Standpunkt aus die für die Herstellung von Entgiftungsflüssigkeiten billigste Komponente. Jedoch die beste Reaktivität eines Entgiftungsstoffs ist nutzlos, wenn es nicht gelingt, diesen umfassend, ohne Überwindung von natürlichen Barrieren auf den Kampfstoff einwirken zu lassen.

Die Verwendung wäßriger Entgiftungsflüssigkeiten bringt in dieser Hinsicht verschiedene Schwierigkeiten mit sich, die es unter Ausnutzung einfacher physikalischer Gesetzmäßigkeiten zu überwinden gilt. Selbstverständlich ist die Löslichkeit des Kampfstoffs in Wasser bei einer gegebenen Temperatur eine unveränderliche Größe. Bei solchen hochwirksamen Entgiftungsflüssigkeiten wie Natrium- oder Kalziumhypochloritlösungen läuft oft die Entgiftungsreaktion schneller ab als der Prozeß der Auflösung des Kampfstoffs.

Vom Schwefelyperit lösen sich im Wasser etwa 0,8 $g \cdot l^{-1}$, vom Soman etwa 10 $g \cdot l^{-1}$. Im allgemeinen verwendet man zur Entgiftung von Oberflächen mit wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten je nach Konzentration der aktiven Komponente 1 bis 3 l je Quadratmeter. Beträgt die Vergiftungsdichte etwa 10 g Yperit/m^2, so können theoretisch nur 8 bzw. 24 % in Lösungen gehen und damit in homogener Lösung reagieren. In solchen Fällen ist es unerläßlich, den Lösungsprozeß wie überhaupt den Entgiftungsprozeß mechanisch zu unterstützen.

Anderenfalls könnte die Entgiftung nahezu vollständig zum Erliegen kommen. Die Reaktion der jeweils aus der Kampfstoffoberfläche in die Lösung hineindiffundierenden Kampfstoffmoleküle führt zu einer Verarmung an Entgiftungsstoff in der Nähe der Grenzfläche. Es entsteht eine sich ständig ausdehnende Zone mit einem Konzentrationsgefälle des Entgiftungsstoffs. Die Diffusionsstrecken der Kampfstoffmoleküle sowie der Entgiftungsstoffmoleküle in die Reaktionszone werden dadurch immer größer. Besonders bei tiefen Temperaturen würde das zu einer erheblichen Hemmung des Entgiftungsprozesses führen, denn sowohl die Lösungsgeschwindigkeit als auch die Diffusionsgeschwindigkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit nehmen mit sinkender Temperatur ab.

Auf Grund der beschriebenen Verhältnisse besteht das Bestreben, die Konzentration der Entgiftungsflüssigkeiten möglichst hoch zu wählen, so daß, auch wenn die mechanische Unterstützung nicht ständig stattfindet, keine lokale Verarmung an Entgiftungsstoff eintreten kann. Der Idealfall ist dann erreicht, wenn die Reaktion unmittelbar an der Grenzfläche stattfindet. Unabhängig davon, ob dieser Idealfall erreicht wird oder nicht, besteht, wie bei allen heterogenen Reaktionen, Interesse daran, die Grenzflächen möglichst groß zu halten, denn die je Zeiteinheit in Lösung gehende Kampfstoffmenge ist selbstverständlich von der Fläche abhängig.

Neben der mechanischen Unterstützung des Entgiftungsprozesses durch Bürsten und Reiben kommt dem Einsatz von oberflächenaktiven Stoffen für die Erhöhung der Grenzflächen zwischen wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten und ungelöstem Kampfstoff eine besondere Rolle zu. Diese Substanzen verringern die Grenzflächenspannung zwischen der wäßrigen und der organischen Phase. Sie erleichtern dadurch das Vermischen der Entgiftungsflüssigkeit mit dem Kampfstoff. Das Abtrennen vieler kleinster Kampfstofftröpfchen von der zu entgiftenden Oberfläche erhöht die Grenzfläche, an der die Entgiftungsreaktion stattfindet, erheblich. Die oberflächenaktiven Substanzen sind außerdem mehr oder weniger dafür geeignet, das Absetzen der von der Oberfläche abgetrennten Kampfstofftröpfchen zu verhindern, d. h., sie wirken als Emulgatoren.

Die zu entgiftenden Oberflächen weisen zumeist keine homogene Struktur auf. Es kommt darauf an, auch den in Ritzen und Poren eingedrungenen Kampfstoff mit der Entgiftungsflüssigkeit in enge Berührung zu bringen. Das durch oberflächenaktive Substanzen erhöhte Benetzungsvermögen der wäßrigen Phase unterstützt diesen Prozeß ausgezeichnet.

Für die Auswahl geeigneter Waschmittel gilt es in erster Linie, die Verträglichkeit der einzelnen Bestandteile mit dem Entgiftungsstoff zu berücksichtigen. Für den Einsatz in wäßrigen aktivchlorhaltigen Entgiftungsflüssigkeiten sind anionenaktive synthetische Waschgrundstoffe, beispielsweise sekundäre Alkylsulfonate (Mersolate), besonders geeignet. Verschiedene auf der Basis von Fettsäuren hergestellte Waschmittel (Seifen, Seifenflocken usw.) können während der Entgiftung flockige Niederschläge bilden, die sich auf den Kampfstofftröpfchen absetzen und dadurch die weitere Reaktion hemmen. Solche Waschmittel sind deshalb ungeeignet für die Verwendung in Entgiftungsflüssigkeiten.

Problematisch ist die Entgiftung des Kampfstoffs, der bereits in den Lack oder in andere organische Materialien wie Gummi oder Plaste eingedrungen ist. Mit wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten ist diese Aufgabe im allgemeinen nicht erfüllbar. Der Kampfstoff kann jeweils nur in dem Maß entgiftet werden, wie er aus dem organischen Material herausdiffundiert. Die Beständigkeit der Lacke gegen das Eindringen von Kampfstoffen hat in diesem Zusammenhang eine vorrangige Bedeutung. Aus der Tatsache heraus, daß sich das Eindiffundieren des Kampfstoffs in organische Materialien nicht völlig ausschalten läßt, ergibt sich die Forderung, zwischen der Vergiftung und der Entgiftung möglichst wenig Zeit verstreichen zu lassen. Andererseits können verschiedene Möglichkeiten in Erwägung gezogen werden, die von kampfstoffhaltigen Lack- oder Gummiflächen ausgehende Gefahr zu beseitigen.

Sehr günstig wirkt sich auf den Entgiftungsprozeß die Verwendung von warmen wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten aus. Durch Entgiftungsflüssigkeiten mit Temperaturen um 50 bis 80 °C wird nicht nur die Entgiftungsreaktion beschleunigt, sondern auch die Löslichkeit, die Lösungs- und Diffusionsgeschwindigkeit des Kampfstoffs und auch der aktiven entgiftenden Komponenten nehmen erheblich zu. Auf diesem Wege lassen sich Kampfstoffe, die in organische Materialien noch nicht sehr weit eingedrungen sind, schon nach relativ kurzer Zeit daraus beseitigen. Besonders günstig wirkt sich das im Winter aus, da die Kampfstoffe bei tiefen Temperaturen ein geringeres Eindringungsvermögen haben. Bei −10 °C dringen Kampfstoffe praktisch nicht mehr in Farb- und Lackschichten ein.

Die Reaktivität wäßriger Entgiftungsflüssigkeiten kann bei Temperaturen unter 0 °C so gering sein, daß der Entgiftungserfolg ausbleibt oder nicht in der taktisch geforderten Zeit eintritt. Hier ist eine Erwärmung unumgänglich. Benutzt man bei normalen Temperaturen erwärmte Entgiftungsflüssigkeiten, so kann der Verbrauch je Quadratmeter verringert werden.

Wäßrige Entgiftungsflüssigkeiten oder -suspensionen frieren im Winter ein. Zur Gefrierpunkterniedrigung sind Zusätze geeigneter Lösungsmittel wie Methanol oder Glykole (Glysantin) erforderlich. Dabei muß unbedingt beachtet werden, daß durch diese Zusätze keine unerwünschten Reaktionen eintreten, bei denen die aktiven Komponenten beteiligt sind, z. B. bei aktivchlorhaltigen Lösungen und Suspensionen. In diesem Fall können die Komponenten erst unmittelbar vor dem Gebrauch der Entgiftungsmittel zugegeben werden.

Bei alkalischen Entgiftungsflüssigkeiten kann man, um sie vor dem Einfrieren zu bewahren, die Konzentration einer relativ flüchtigen Komponente erhöhen. Man benutzt in solchen Fällen oft Ammoniak. Je tiefer die Temperaturen liegen, um so mehr steigert man den Ammoniakgehalt der Lösungen.

Um in Wasser schlecht lösliche Kampfstoffe in wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten mischbar oder emulgierbar zu machen, lassen sich sogenannte Lösungsvermittler zusetzen. Dazu eignen sich aliphatische und zykloaliphatische Alkohole, z. B. Hexanol und Diäthylenglykol.

21.1.4. Entgiftung mit nichtwäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten

Wäßrige Entgiftungsflüssigkeiten besitzen gewisse Nachteile. Sie reagieren mit verschiedenen Kampfstoffarten nicht oder nur langsam, lösen manche Kampfstoffe schlecht, oder ihre Anwendung ist bei tiefen Temperaturen von vielen Faktoren abhängig, die so ungünstig sein können, daß ihre Verwendung manchmal unmöglich wird. Das führte schon vor Jahrzehnten zur Einführung von Entgiftungsflüssigkeiten mit organischen Lösungsmitteln.
Gegenüber wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten haben nichtwäßrige Vor- und Nachteile.
Vorteile sind, daß die nichtwäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten die Kampfstoffe gut lösen und bei richtiger Auswahl des Entgiftungsstoffes schnelle Reaktionen zu erwarten sind, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten bei tiefen Temperaturen den taktischen Forderungen gerecht werden. Zum Teil sind sie gegenüber Metallen weniger korrosiv, obwohl es auch unter den nichtwäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten sehr korrosiv wirkende gibt. Sie frieren bei tiefen Temperaturen nicht ein.
Nachteilig ist, daß durch das Mitführen organischer Lösungsmittel zusätzliche Transportkapazität gebunden wird. Die organischen Lösungsmittel sind meist giftig. Sie greifen oft Plaste und Elaste, Gummi und auch Farbanstriche an. Viele Entgiftungsflüssigkeiten sind instabil, weil es zu Reaktionen zwischen der aktiven Komponente und dem Lösungsmittel kommt. Sie können deshalb erst vor dem Gebrauch hergestellt werden. Manche organischen Lösungsmittel mischen sich nicht mit Wasser, sind unter Umständen leicht brennbar. Handelt es sich nur um einfache Lösungen aus einer aktiven und einer Lösungsmittelkomponente, so ist die entgiftende Wirkung nur auf bestimmte Kampfstoffe beschränkt.
Die herkömmlichen, schon länger bekannten, nichtwäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten sind vor allem Lösungen von aktivchlorhaltigen Verbindungen (Chloramine) und somit elektrophil reagierende Mittel. Diese eignen sich nur zur Entgiftung von Kampfstoffen mit nukleophilen Zentren wie Yperite oder V-Kampfstoffe. Die Entgiftung dieser Kampfstoffe unterliegt in diesem Fall kaum irgendwelchen Einschränkungen. Sie werden bei tiefen Temperaturen eingesetzt, bei denen elektrophil reagierende wäßrige Entgiftungsflüssigkeiten nicht mehr verwendbar oder brauchbar sind.
Als Lösungsmittel für solche Entgiftungsflüssigkeiten werden unter anderem Dichlor- oder Tetrachloräthan verwendet. Hierbei handelt es sich um Lösungsmittel mit aprotischem Charakter (gleich Lösungsmittel ohne Eigenionisation). Sie sind indifferent, und in ihnen kann eine an sich zum Protonenaustausch befähigte Verbindung keine Ionen bilden. Sie lösen nur die Nichtelektrolyte.
Die in den letzten Jahren bekannt gewordenen und in verschiedenen Armeen eingeführten universell wirkenden nichtwäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten bestehen aus Gemischen von neutralen und basischen (nukleophilen) Lösungsmitteln mit autoprotolytischen oder amphiprotischen Eigenschaften (gleich Lösungsmittel mit Eigenionisation), die in Abwesenheit anderer Moleküle zu Assoziationen neigen. Die Ge-

mische enthalten meist ein Amin oder einen Aminoalkohol. Die meisten dieser Lösungsmittel verhalten sich autoprotolytisch analog dem Wasser.

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + HO^{\ominus} \tag{21.52}$$

$$2\,ROH \rightleftharpoons \overset{\oplus}{R}OH_2 + RO^{\ominus} \tag{21.53}$$

$$2\,RNH_2 \rightleftharpoons \overset{\oplus}{R}NH_3 = RNH^{\ominus} \tag{21.54}$$

Allgemein:

$$\underset{\text{Lösungsmittel}}{2\,LH} \quad \rightleftharpoons \quad \underset{\text{Lyoniumion}}{LH_2^{\oplus}} \quad + \quad \underset{\text{Lyation}}{L^{\ominus}} \tag{21.55}$$

Diese Lösungsmittelgemische enthalten als aktivste Komponente ein stark nukleophiles Reagens, bisher vor allem Alkalialkoholate bzw. Alkoholationen (gleich Alkoxidionen). Damit liegen in solchen Gemischen gleichgeordnete Reagenzien in Kongruenz vor, z. B. wenn neben einem Alkoholat als Lösungsmittel ein Amin oder Aminoalkohol zugegen ist. Wie diese dann in die Entgiftungsreaktion eintreten, hängt von ihrer Konzentration und ihrer Nukleophilie ab. Man hält die Konzentration der aktivsten Komponente so hoch, daß ihre Reaktionen vorherrschen, im Beispiel die Alkoholatkonzentration. Dabei kann es zu S_N-Reaktionen oder zu E2-Reaktionen kommen. Die letzteren sind z. B. bei der Umsetzung von Alkoholaten mit Schwefelyperit zu erwarten.

Durch die geeignete Auswahl der Lösungsmittel werden in solchen universell wirkenden nichtwäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten die günstigsten Bedingungen für eine Solvatation (gleich geordnete Umhüllung polarer Moleküle oder Ionen mit Lösungsmittelmolekülen) der bei den Reaktionen austretenden Anionen geschaffen. Sie ist die Voraussetzung für nukleophile Substitutionsreaktionen.

Durch die Solvatation wird das Ion stabilisiert, sein chemisches Potential fällt, seine Reaktivität verringert sich, und es wird an der Rückreaktion gehindert. Da jedoch auch polare Moleküle solvatisierbar sind, können auch die Kampfstoffmoleküle und die vorübergehenden Übergangszustände solvatisiert werden.

Wegen der geringen Größe der Wasserstoffatome der vorliegenden protischen Lösungsmittel werden kleine Anionen besser solvatisiert als große hoch polarisierbare. Für protische Lösungsmittel ergibt sich nach REICHARDT mit nachfolgenden Beispielen für eine abnehmbare Solvatation die Reihe:

$$F^{\ominus} > Cl^{\ominus} > C_6H_5O^{\ominus} > Br^{\ominus} > HO^{\ominus}, CH_3O^{\ominus} > C_2H_5O^{\ominus}, CN^{\ominus}.$$

Die bei den meisten Entgiftungsreaktionen austretenden Anionen $Cl^{\ominus}$ und $F^{\ominus}$ werden gut solvatisiert. Für die in den Lösungsmittelgemischen nach

$$RONa \rightleftharpoons RO^{\ominus} + Na^{\oplus} \tag{21.56}$$

vorliegenden Alkoholationen trifft das nicht zu, um so mehr, je größer sie sind. Daraus resultiert ihre gute Reaktivität und ihre Funktion als aktivste Komponente.

Die Amine und Alkohole sind Lösungsmittel mit nukleophilen und elektrophilen Eigenschaften. Über Wasserstoffbrückenbindungen sind sie in der Lage, die Anionen zu solvatisieren, mit ihrem nukleophilen Zentrum auch Kationen bzw. Substanzen mit einem Elektronendefizit.

Bei der Solvatation leistet das jeweilige Molekül durch das Heranziehen der Lösungsmittelmoleküle Arbeit. Damit ist eine Senkung der potentiellen Energie verbunden, die die Ursache der Stabilisierung des betreffenden Systems ist. Der Einfluß der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit hängt deshalb davon ab, ob das Molekül im Übergangszustand stärker oder weniger polar als der Ausgangsstoff ist. Je polarer der Übergangszustand gegenüber dem Ausgangszustand ist, um so besser wird es durch die Solvatation stabilisiert. Da eine Reaktion die Richtung der größten Stabilität bevorzugt, beschleunigt ein stabilisierter Übergangszustand die Reaktionsgeschwindigkeit. Wie Tabelle 21.12 zeigt, kann auch der Ausgangszustand stabilisiert sein. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dadurch negativ beeinflußt. Dieser Fall muß grundsätzlich für Entgiftungsflüssigkeiten ausgeschlossen werden.

Die Lösungsmittelkomponenten in den Gemischen haben einen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf und den Reaktionsmechanismus. Gepaart mit der starken Nukleophilie lassen sich durch derartige Gemische in relativ kurzer Zeit auch V-Kampfstoffe entgiften.

In den letzten Jahren wurden Gemische bekannt, die neben einem nukleophilen System (z. B. Aminoalkohole) an Stelle der Alkoholate aktivchlorhaltige Verbindungen enthalten. Hier kommt es mit den Kampfstoffen im wesentlichen zu nukleophilen Reaktionen. Bei Kampfstoffen mit nukleophilen Zentren wird durch den elektrophilen Effekt des Aktivchlors ein nukleophiler Angriff gefördert bzw. ermöglicht. Mit solchen Gemischen sollen auch V-Kampfstoffe entgiftet werden können.

Alle chemischen Kampfstoffe lösen sich gut in den universell wirkenden Entgiftungsflüssigkeiten, so daß bei ihrer Anwendung zur Entgiftung von Oberflächen eine mechanische Bearbeitung überflüssig wird. Während bei anderen Entgiftungsflüssigkeiten die

Tabelle 21.12 Einfluß polarer Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit nukleophiler Substitutionsreaktionen (nach BECKER)

Reaktionstyp	Beispiel	Einfluß steigender Polarität des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit
$Y^{\ominus} + RX$	$HO^{\ominus} + RCl$	geringer Abfall
$Y + RX$	$R_3N + RCl$	starker Anstieg
$Y^{\ominus} + RX^{\oplus}$	$HO^{\ominus} + R_4N^{\oplus}$	starker Abfall

vergifteten Flächen mehrmals zu behandeln sind, genügt hier eine einmalige Behandlung mit einer bedeutend geringeren Aufwandmenge als bei wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten. Durch geeignete Komponenten und bei entsprechenden Mischungsverhältnissen lassen sich solche Flüssigkeiten bei sehr tiefen Temperaturen (bis −30 °C und niedriger) anwenden.

Die Zusammensetzung der Komponentengemische ist auch von Bedeutung für die Feuergefährlichkeit. Bei der Verwendung von Diaminen, Äthanolaminen und einfachen Alkoholen sind sie sehr feuergefährlich. Deshalb geht man dazu über, weniger feuergefährliche Alkohole von der Art des Äthylen- oder Hexylenglykols einzusetzen.

Sofern es sich um Gemische mit einem Alkalialkoholat als aktive Komponente handelt, sind diese Flüssigkeiten stark hautätzend. Durch die Amine wirken sie nach der Einatmung der Dämpfe ätzend auf den Atemtrakt.

Um allen Forderungen und Faktoren hinsichtlich ihrer chemischen Reaktivität, der Solvatationsfähigkeit, der Fähigkeit zur Begünstigung von Ionisation und Dissoziation, der Löslichkeit und aller weiteren chemischen, physikalischen, physiologischen und technischen Aspekte gerecht zu werden und unter Berücksichtigung der nationalen ökonomischen Möglichkeiten sind solche universell wirkenden Komponentengemische in ihrer Zusammensetzung unterschiedlich und teilweise auch ungewöhnlich. Man stellt sie deshalb unter feldmäßigen Bedingungen nicht her. Nach ihrer industriellen Herstellung werden sie als gebrauchsfertige Entgiftungsflüssigkeiten in entsprechenden Transportbehältnissen ausgeliefert. Unter Einhaltung gewisser Qualitäts- und Lagerbedingungen sind sie haltbar.

21.2. Die Entgiftung durch Basen

Basen können in wäßrigen oder in nichtwäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten als aktive Komponente auftreten. Der Begriff Base bezieht sich hier nicht, ebenso wie auch der Begriff Säure, auf eine formale chemische Zusammensetzung, sondern konsequent auf die Reaktionsweise der betreffenden Verbindung oder des Ions. Basen sind alle Protonenakzeptoren (nach BRÖNSTED-LOWRY) bzw. Elektronendonatoren (nach LEWIS), also Verbindungen mit einem Elektronenüberschuß oder mit freien Elektronen (gleich nukleophile Reagenzien). Ihre Reaktionen mit Elektronenakzeptoren (gleich elektrophile Reagenzien) sind als Basen-Säure-Reaktionen aufzufassen. Im engeren Sinne sind bei beiden einfache Additionen Neutralisationen. Deshalb ist es auch oft üblich, von der «Neutralisation» des Kampfstoffs zu sprechen, und man meint damit den Verlust der kampfstofftypischen Eigenschaften.

Die Reaktivität basischer Entgiftungsstoffe hängt von vielen Faktoren ab. Abgesehen von den Einflüssen der Temperatur, Konzentration, Löslichkeit usw. haben für die Theorie und Praxis der Entgiftung die Nukleophilie, in Verbindung mit der Basizität, die Lösungsmittel- und Katalysatoreneinflüsse eine besondere Bedeutung für die richtige Auswahl von Chemikalien und des Mediums.

Die Nukleophilie eines Entgiftungsstoffs ist seine relative Reaktivität. Es ist keine eindeutig definierbare Größe, und man versteht darunter die Fähigkeit eines Stoffes, ein Elektron an ein positiviertes Kohlenstoffatom abzugeben. Sie ist streng genommen nur gültig für ein bestimmtes System und damit abhängig vom Charakter des Lösungsmittels. Die Nukleophilie wird hauptsächlich durch 2 Parameter bestimmt, Basizität und Polarisierbarkeit.

Zunächst ist eine Erklärung notwendig, weshalb die Begriffe Nukleophilie und Basizität getrennt werden. Sie sind einander häufig proportional, und man kann dann an Hand der Basizität die wahrscheinliche Nukleophilie einschätzen, anderseits sind sie sogar recht verschieden und nicht identisch. Betrachtet man die Verhältnisse allein vom Standpunkt der «statischen» Elektronegativität, so ist eine solche Unterscheidung nicht einzusehen. Wird jedoch die Polarisierbarkeit berücksichtigt, so sind die Verhältnisse verständlicher.

Die Basizität drückt die Tendenz eines Stoffes aus, ein Elektron auf ein Proton zu übertragen. Darin zeigt sich dann auch die Abhängigkeit der Nukleophilie von der Elektronendichte.

Die mit nukleophilen Reaktionen verbundene Bildung einer neuen Verbindung geht um so leichter vor sich, je größer der entstehende Energieverlust ist. Meist sind die Reaktionen in Richtung einer geringeren Polarisierung schneller. Der Einfluß der Polarisierbarkeit auf die Stabilisierung, die mit einer Senkung der Energie verbunden ist, wurde bereits in den vorstehenden Abschnitten behandelt. Entscheidend ist, daß sie die nukleophile Potenz der Base erhöht. Sonst nimmt die Nukleophilie bei ionischen Molekülen mit der Ionengröße bzw. eben mit der Polarisierbarkeit zu. Anderseits ist natürlich zu erwarten, daß mit zunehmendem Solvatationsgrad in protischen Lösungsmitteln die Nukleophilie abnimmt.

Nach der zunehmenden Nukleophilie lassen sich einige ausgewählte nukleophile Reagenzien ordnen:

$$F^{\ominus} < H_2O \ll Cl^{\ominus} < C_6H_5O^{\ominus} < Br^{\ominus} < HO^{\ominus} < RO^{\ominus}$$

Diese Reihe läßt bei einigen Beispielen den Unterschied zwischen Nukleophilie und Basizität erkennen. In bestimmten Medien unterscheiden sich die Bromidionen in ihrer Nukleophilie wenig von den Hydroxidionen. Die Basizität des Hydroxidions liegt jedoch beträchtlich über der des Bromidions. Typische Beispiele findet man bei Reaktionen des Sarins mit Nukleophilen. Obwohl die Diazetylmonoximanionen die gleiche Basizität wie die Hypochloritionen (pK_s 7,4) haben, reagieren sie mit Sarin etwa 8mal langsamer als die Hypochloritionen. Vergleicht man dann in diesem Fall die Bromidionen mit den Hydroxidionen, so fällt auf, daß das Sarin wohl durch Hydroxidionen in ein ungiftiges Produkt, nicht aber durch die Bromidionen übergeführt wird. Die Bedeutung der Nukleophilie steht also hier weit hinter der Wirksamkeit der Basizität zurück. Im ersten Fall sind die Verhältnisse umgekehrt. Zweifellos steht diese Er-

scheinung im Fall des Bromid- und Hydroxidions damit im Zusammenhang, daß die nukleophile Substitution nicht an einem Kohlenstoffatom, sondern an einem fünfbindigen Phosphoratom erfolgt. In welchem Maß Nukleophilie und Basizität eine nukleophile Reaktion bestimmen, läßt sich nur experimentell ermitteln.

EDWARDS formulierte für den Zusammenhang zwischen der relativen Reaktionsgeschwindigkeit und der Nukleophilie E_N sowie dem Basizitätseinfluß H eine allgemeingültige Gleichung

$$\lg \frac{k_N}{k_w} = \alpha E_n + \beta H \tag{21.57}$$

in der k_N die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion der Base mit dem Substrat (hier Kampfstoff) und k_W die der Reaktion von Wasser mit Substrat ist; α und β sind substratabhängige Koeffizienten für die Abhängigkeit bzw. Basizität.

Für Yperit betragen die Koeffizienten $\alpha = 2{,}45$ und $\beta = 0{,}074$, für Sarin $\alpha = 0$ und β (bei $OH^{\ominus}$) = 0,53. Daß die nukleophile Substitution am Yperit von der nukleophilen Kraft und am Sarin von der Basizität der verwendeten Base abhängig ist, geht aus diesen Werten deutlich hervor.

Sind geeignete Entgiftungsmittel auszuwählen, kommt es somit darauf an, sich beim Yperit für Stoffe mit hoher nukleophiler Kraft und beim Sarin für Stoffe hoher Basizität zu entscheiden. Tabelle 21.13 ermöglicht eine solche Auswahl.

Beim Betrachten fallen unter anderem die günstigen Werte der Sulfidionen auf. Tatsächlich gehen jedoch schwefelhaltige Basen wie Sulfid, Thiosulfat oder Thiopenolat trotz ihrer hohen Basizität keine Reaktion mit Sarin ein. Der Grund dafür ist in einer sterischen Hinderung, die von dem relativ großvolumigen Schwefelatom ausgeht, zu suchen.

Alkalisulfide eignen sich nur deshalb für die Entgiftung der Kampfstoffe des Sarintyps, weil sie in wäßriger Lösung die Hydroxidionenkonzentration erhöhen.

Tabelle 21.13 Nukleophilie und Basizität ausgewählter Basen

Base	E_N	H	Base	E_N	H
$F^{\ominus}$	−0,23	4,9	NH_3	1,84	11,22
H_2O[1]	0,00	0,00	$S_2O_3^{2\ominus}$	2,57	9,00
Pyridin	1,20	7,40	$CH_3O^{\ominus}$	2,74	16,7
$Cl^{\ominus}$	1,24	−3,00	$S^{2\ominus}$	3,08	14,88
$C_6H_5O^{\ominus}$	1,46	11,74	$C_2H_5O^{\ominus}$	3,26	18,3
$Br^{\ominus}$	1,57	−6,00	$HOO^{\ominus}$	–	13,36
$HO^{\ominus}$	1,65	17,48	$C_6H_4O_2^{2\ominus}$	–	11,59
Anilin	1,78	6,28	$ClO^{\ominus}$	–	9,27

[1]) Standard.

Es sei betont, daß die Werte der Tabelle 21.13 jeweils nur die Basizität oder nukleophile Kraft im Verhältnis zu Wasser ausdrücken.
Die Basizitätswerte lassen sich nach folgender Gleichung berechnen:

$$H = pK_s + 1{,}74 \tag{21.58}$$

H ist, wie auch in vorheriger Gleichung, die auf ein $H_3O^{\oplus}$-Ion ($pK_s = -1{,}74$) bezogene Basizität.
Der Wert für die Nukleophilie ergibt sich nach

$$E_n = aP + bH \tag{21.59}$$

P drückt die auf Wasser bezogene Polarisierbarkeit aus, a und b sind Koeffizienten.
Bei phosphororganischen Verbindungen benutzt man sehr oft zur Einschätzung der Abhängigkeit der Nukleophilie von der Basizität die BRÖNSTED-Beziehung für die Basen- und Säurekatalyse in der Form

$$\lg k_b = \beta pK_s + \text{konst.} \tag{21.60}$$

k_b ist darin die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion 2. Ordnung mit dem Nukleophil mit pK_s (gleich Dissoziationskonstante). Der BRÖNSTED-Koeffizient β ist konstant und von der betreffenden Reaktion, dem Medium und der Temperatur abhängig. Er weist Werte zwischen 0 und 1 auf und ist ein Kriterium für die Bindungsbildung mit der Base im Übergangszustand.
Für die Reaktionen von Phenolationen mit Sarin beträgt $\beta = 0{,}589$. Wird diese nukleophile Reaktion durch eine saure Katalyse gefördert, so vergrößert sich der Koeffizient und beträgt z. B. bei Dihydroxyphenolationen 0,90. Für Hydroxamationen wird er mit 0,82 angegeben.

Für die quantitative Untersuchung der Basizität der basischen Entgiftungsmittel werden die gleichen Methoden benutzt, wie sie von der Bestimmung der Stärke von Basen oder Säuren in wäßrigen Lösungen her bekannt sind. Bezogen auf Basen protolysieren diese in Wasser in verschiedenem Ausmaß. Das trifft auch für nichtwäßrige Lösungsmittel zu. Für die Protolyse einer Base

$$\underset{\text{Base}}{b} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Säure}}{bH^{\oplus}} + HO^{\ominus} \tag{21.61}$$

(hier gilt die BRÖNSTED-LAWRY-Definition) gilt die Gleichgewichtsbeziehung

$$K_b = \frac{[bH^{\oplus}]\,[HO^{\ominus}]}{[b]\,[H_2O]} \approx \frac{[bH^{\oplus}]\,[HO^{\ominus}]}{[b]} \tag{21.62}$$

K_b heißt Basenkonstante, bei Säuren ist K_s die Säurekonstante. Die negativen Logarithmen dieser Werte werden in Analogie zur pH-Definition mit pK_b bzw. pK_s bezeichnet. An Stelle der pK_b-Werte für Basen werden oft die pK_s-Werte angegeben. Das ist möglich, weil es sich um korrespondierende Säure-Basen-Paare handelt und ein gesetzmäßiger Zusammenhang

zwischen der Säure- und Basenkonstante besteht. Für die Verhältnisse in wäßrigen Lösungen lassen sich die Werte mit Hilfe der Formel

$$pK_b \approx 14 - pK_s \tag{21.63}$$

umrechnen.

Die Basenstärke ist umgekehrt proportional der Säurestärke.

$$NH_3 + H_2O \quad \rightleftharpoons \quad NH_4^{\oplus} + HO^{\ominus} \tag{21.64}$$

$$pK_{b,\,NH_3} = 9{,}25 \qquad pK_{s,\,NH_4^{\oplus}} = 4{,}75$$

Fallende pK_s-Werte entsprechen einer Zunahme der Säurestärke (gleich Azidität), steigende pK_s-Werte zeigen eine Zunahme der Basenstärke (gleich Basizität) an.

Ist eine Gleichgewichtsreaktion mit einer Base (oder Säure) besonders stark auf die Seite der Ionisation verschoben, so treten besondere Verhältnisse ein, die man als Nivellierung bezeichnet.

$$\underset{s_1}{H_2O} + \underset{b_2}{C_2H_5O^{\ominus}} \rightleftharpoons \underset{s_2}{C_2H_5OH} + \underset{b_1}{HO^{\ominus}} \tag{21.65}$$

Wie (21.65) zeigt, ist an Stelle der starken Base, des Äthylations, das Lyation des Lösungsmittels, das Hydroxidion, entstanden. Die Lyationen (bei Säuren Lyoniumionen) sind die stärkstmöglichen Basen, die in einem Lösungsmittel überhaupt auftreten können. Das protolytische Gleichgewicht ist im oberen Beispiel stark nach rechts verschoben. Anders ausgedrückt: In einem protolytischen System setzt sich die stärkste Base (und Säure) zur schwächsten korrespondierenden Säure (und Base) um. So ist Wasser eine stärkere Säure als Äthanol und das Alkoholation eine stärkere Base als das Hydroxidion.

Daraus resultiert, daß in wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten mit Basen als Entgiftungsstoffe keine stärkere Base als das Hydroxidion existieren kann. Eine stärkere Basizität besitzen Basen, wenn deren korrespondierende Säure schwächer als Wasser ist, z. B. Alkoholationen in Alkoholen, Amidionen in Ammoniak. Werden an Stelle von Wasser andere Lösungsmittel benutzt, wie in universell wirkenden nichtwäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten, so ändert sich bei Betrachtung desselben Stoffes die Lage der Gleichgewichte. Gegenüber Wasser sind die pK_B-Werte scheinbar um einen annähernd konstanten Betrag verschoben. Die Differenz hängt von der Basizität bzw. Azidität des Lösungsmittels und von seinen dielektrischen Eigenschaften ab. Das trifft nur für chemisch verwandte Verbindungen zu.

Die Basizität von Lösungsmitteln spielt keine unwesentliche Rolle zur Beurteilung ihrer Solvatationsfähigkeit. Amine mit starker Basizität haben eine geringere Tendenz zur Protonenabgabe und damit eine geringere Neigung, in Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen. Man findet deshalb in nichtwäßrigen Komponentengemischen, die Alkoholate enthalten, Amine mit kleinen pK_s-Werten vor (siehe Tab. 21.19). Von den Alkoholaten werden die mit der stärksten Basizität ausgewählt, das bedingt auch die Verwendung des gleichen Alkohols.

Sehr brauchbar ist für die Betrachtung der Basizität die von HAMMET eingeführte Aziditätsfunktion H_0, die in Analogie zum pH-Wert mit

$$H_0 = -\lg h_0 = pK_s + \lg \frac{[bH^{\oplus}]}{[b]} \tag{21.66}$$

für die Reaktion

$$bH^{\oplus} \rightleftharpoons b + H^{\oplus} \tag{21.67}$$

definiert ist und auch für eine Reihe von Basen unter Vernachlässigung der Solvatation aufgestellt wurde und für Reaktionen vom Typ

$$HA \rightleftharpoons H^{\oplus} + A^{\ominus} \tag{21.68}$$

mit H_- bezeichnet wird. Mit dieser Funktion ist es z.B. möglich, die Basizität einer methanolischen Lösung mit der einer wäßrigen bei gleicher Basenkonzentration zu vergleichen. Die Aziditätsfunktion H_0 drückt die Fähigkeit einer Lösung aus, ein Proton auf eine Base zu übertragen. Nach BOYD bestehen in alkoholischen Systemen direkte Verhältnisse zwischen der Aziditätsfunktion und der Konzentration. Ebenso wie bei wäßrigen Lösungen nimmt in nichtwäßrigen Medien die Basizität mit der Konzentration zu. In Tabelle 21.14 sind einige von BOYD angegebene relative Aziditätsfunktionen für wäßrige und alkoholische Lösungen von Basen ausgewählt, aus denen die Konzentrationsabhängigkeit der Basizität und die unterschiedliche Basizität zwischen den Basen erkennbar ist.

21.2.1. Alkalihydroxide

Als Entgiftungsstoffe sind praktisch verwendbar: das Kalium- und das Natriumhydroxid.

Natriumhydroxid (Ätznatron) ist ein bedeutender Grundstoff der chemischen Industrie und deshalb häufiger anzutreffen als Kaliumhydroxid (Ätzkali). Man verwendet Natriumhydroxid meist in Lösungen, so zur Umsetzung mit Fettsäuren in der Seifenindustrie, zur Gewinnung von Zellulose, zur Reinigung von Fetten, Ölen und Erdölfraktionen, zur Herstellung von Alkalischmelzen in der Farbstoffindustrie usw.

Tabelle 21.14

Basenkonzentration M	NaOH in Wasser	CH_3ONa in Methanol	C_2H_5ONa in Äthanol
$1 \cdot 10^{-1}$	13,00	13,66	15,75
$5 \cdot 10^{-2}$	12,70	13,36	15,45
$5 \cdot 10^{-3}$	11,70	12,36	14,45

Natriumhydroxid, NaOH, ist ein weißer oder grauweißer, undurchsichtiger kristalliner Stoff (Dichte 2,13 g · cm^{-3}, F 318 °C), der stark hygroskopisch ist, Kohlendioxid absorbiert und daher zerfließt bzw. sich mit einer Karbonatschicht überzieht. Das technische Produkt besteht zumeist aus weißen bis grauschwarzen Schuppen, das reine aus runden Plätzchen.
Die Löslichkeit in 100 g Wasser beträgt bei 0 °C 42 g, bei 20 °C 109 g und bei 100 °C 342 g. Beim Auflösen von Ätznatron wird die beträchtliche Wärmemenge von etwa 10 kcal · mol · l^{-1} frei. Das bedeutet, daß beim Herstellen einer 10%igen Lösung 25 kcal je Liter Entgiftungsflüssigkeit entstehen. Da mit der Wärmemenge von 1 kcal ein Liter Wasser um 1 grd erwärmt werden kann, ergibt sich hier eine Temperaturerhöhung von etwa 25 grd (unter der Voraussetzung, daß die Lösung eine ähnliche spezifische Wärme hat wie Wasser).
Um örtliches Überhitzen zu vermeiden, muß deshalb gut gerührt werden. Dadurch werden gleichzeitig ein Zusammenbacken der Festsubstanz und die damit verbundene Hemmung des Lösungsprozesses verhindert.
In wäßrigen Lösungen liegt das Natriumhydroxid weitgehend dissoziiert vor.

$$NaOH \rightleftharpoons Na^{\oplus} + HO^{\ominus} \qquad (21.69)$$

Natriumhydroxid löst sich gut in Alkoholen und Ätheralkoholen, z. B. in Methanol, Äthanol oder in Methoxyäthanol, und bildet nach

$$ROH + NaOH \rightleftharpoons RONa + H_2O \qquad (21.70)$$

Alkoholate. Es findet deshalb auch Verwendung zur Herstellung von universell entgiftenden Komponentengemischen (vgl. amerikanische DS-2-Lösung).

Gehandelt wird rohes Ätznatron mit einem Gehalt von 93 bis 95% NaOH, gereinigtes Ätznatron hat etwa den gleichen Gehalt. Im Handel befinden sich Natronlaugen mit unterschiedlichem Gehalt.

Kaliumhydroxid, KOH, gleicht in seinen Eigenschaften dem Natriumhydroxid (Dichte 2,04 g · cm^{-3}, F 360 °C). Es ist stärker basisch. Seine Löslichkeit in 100 g Wasser beträgt bei 0 °C 95,3 g, bei 20 °C 111,4 g und bei 100 °C 178 g.
Alkalihydroxide und ihre Lösungen haben stark ätzende Eigenschaften (Ätzalkalien). Bei Kontakt greifen sie die Haut an. Das Einatmen ihrer Stäube oder der Nebel konzentrierter Lösungen führt zu starken Verätzungen der oberen und unteren Atemorgane. Besonders gefährdet sind die Augen. Beim Umgang sind deshalb Augen, Haut und unter Umständen die Atemwege zu schützen. Ihr Gebrauch unter feldmäßigen Bedingungen erfordert das Anlegen der vollständigen persönlichen Schutzausrüstung.
Alkalilaugen korrodieren sehr viele Metalle und zerstören manche Werkstoffe und Materialien wie Wolle, Zellwolle und Gummi. Stark korrodiert werden Aluminium, verschiedene Leichtmetall-Legierungen (stürmische Reaktion unter Wasserstoffentwicklung), Zink und Zinn. Deshalb sollte man zur Herstellung der Lösungen eiserne Behälter oder solche aus Stahl verwenden. Bedingt geeignet sind Tonbehälter. Lack

und Farbanstriche werden nach längerem Einwirken (über 20 min) unter Umständen erheblich geschädigt.

Alle mit Alkalilaugen entgifteten Objekte sind unbedingt mit reichlich Wasser nachzubehandeln.
Natrium- und Kaliumhydroxid sind luftdicht zu lagern. Durch unsachgemäßes Lagern oder bei Beschädigung der Verpackung entstandene oberflächliche Verkrustungen setzen die Wirksamkeit bei der Entgiftung wenig herab. Bei stark zusammengebacktem Material sollte über die Anwendung und mögliche Konzentration entschieden werden.

Die Alkalihydroxide eignen sich zur Entgiftung phosphororganischer Kampfstoffe vom Sarintyp und von Lewisit. Yperit wird nur nach längerer Einwirkung von heißen Alkalilaugen zerstört. Für die Entgiftung von V-Kampfstoffen und Stickstoffyperiten sind sie nicht geeignet.
Verwendet werden 5- bis 10%ige wäßrige Lösungen oder auch Lösungen mit 5% NaOH und 5% Monoäthanolamin. Die Lösungen sind unter −5 °C bzw. −8 °C nicht mehr verwendbar. Dann sind Zusätze von Gefrierschutzmitteln (z. B. Methanol) bzw. die Erhöhung des Monoäthanolamingehalts oder Ammoniakzusätze, verbunden mit einer Herabsetzung des NaOH-Gehalts, erforderlich. Eine Lösung von 2% NaOH, 5% Monoäthanolamin und 20% Ammoniak ist z. B. bis −40 °C zur Entgiftung brauchbar, eine mit 10% NaOH und 25% Monoäthanol bis −30 °C.
Bei mittleren Verdichtungsdichten reicht 1 l Entgiftungsflüssigkeit zur Behandlung von 1 m² Oberfläche. Bei mit Soman vergifteten Flächen ist die Entgiftung unbedingt durch Bürsten und Schrubben zu unterstützen. Es ist zu beachten, daß Soman spezifisch leichter als seine 10%ige NaOH-Lösung ist und sich demzufolge auf dieser absetzt.
Sehr effektiv ist ein Verstäuben von trockenem Natriumhydroxid auf die vergifteten Flächen, die dann anschließend mit heißem Wasser fein eingesprüht oder mit Wasserdampf behandelt werden. Das Ätznatron darf dabei nicht sofort abgewaschen oder abgespült werden.

21.2.2. Alkalikarbonate

Wegen ihrer stark alkalischen Reaktion in wäßriger Lösung eignen sich als Entgiftungsmittel das Natriumkarbonat (Soda) und das Kaliumkarbonat (Pottasche).

Soda wird in großen Mengen in der chemischen Industrie produziert und verwendet. Sie findet Verwendung zur Herstellung von Waschmitteln, in Färbereien und Bleichereien zur Herstellung von Bleichflüssigkeiten, zur Wasserenthärtung, in der Papierfabrikation sowie in der Glasherstellung. Pottasche wird darüber hinaus in der Honigkuchenbäckerei verwendet.

Natriumkarbonat, Na_2CO_3, bildet farblose Kristalle mit verschiedenem Wassergehalt. Praktische Bedeutung haben jedoch nur die kalzinierte (wasserfreie) Soda, ein weißes Pulver (Dichte 2,53 g · cm^{-3}), und die Kristallsoda, $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$, farblose Kri-

stalle (Dichte 1,45 g · cm^{-3}, F 32 °C). Durch Erhitzen auf 107 °C geht die Kristallsoda unter Wasserabgabe in die kalzinierte Soda über. Soda löst sich gut in Wasser, in 100 g bei 0 °C 6,86 g, bei 20 °C 21,66 g, bei 80 °C und 100 °C 44,5 g.
Als Salz einer schwachen Säure und einer starken Base hydrolysiert es nach

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + NaHCO_3 \quad (21.71)$$

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + H_2CO_3 \quad (21.72)$$

Die Hydroxidkonzentration einer 0,1 N Na_2CO_3-Lösung (≙ etwa 1,2%) beträgt bei 18 °C etwa $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1} (pH 11 bis 12). Eine gleich konzentrierte $NaHCO_3$-Lösung enthält $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ mol · l^{-1}.
Obwohl die wäßrigen Lösungen stark basisch reagieren, ist ihre Ätzwirkung gering. Kurzfristiger Kontakt mit der Haut wird ohne Schädigung vertragen. Sodalösungen korrodieren Aluminium und Zink, greifen aber die meisten Textilgewebe nicht an.

Gehandelt wird die kristallisierte Soda mit einem Gehalt von 37% wasserfreier Soda und die getrocknete Soda mit einem Gehalt von etwa 74% wasserfreier Soda. Die noch im Handel übliche Rohsoda hat einen Gehalt von 35 bis 36% Na_2CO_3. Beim Ansetzen wäßriger Sodalösungen ist dem Rechnung zu tragen; so müssen an Stelle von 1 kg kalzinierter Soda etwa 2,7 kg Kristallsoda bzw. 1,7 kg getrocknete Soda angenommen werden.

Kaliumkarbonat, K_2CO_3, ist ein weißes, hygroskopisches Pulver. Es löst sich in Wasser gut und hat die gleichen Eigenschaften wie Soda. Im Handel sind 90 bis 95%ige Produkte.
Die Alkalikarbonate eignen sich als kalte oder warme Lösungen zur Entgiftung phosphororganischer Kampfstoffe vom Typ Sarin. Mit heißen Lösungen lassen sich auch einige andere hydrolysierbare Kampfstoffe nach längerer Einwirkung entgiften. Für die Entgiftung von Oberflächen eignen sich 10%ige Lösungen.
Die größte Bedeutung hat Soda zur Entgiftung textiler Bekleidung und Ausrüstungsgegenstände im Naßwaschverfahren. In strukturmäßigen (gleich Bekleidungsentgiftungsanlagen) oder dafür geeigneten Anlagen werden unter anderem 2- bis 5%ige Sodalösungen verwendet. Die Entgiftung wird hier prinzipiell bei erhöhten Temperaturen vorgenommen, so daß der eigentliche Entgiftungsprozeß vorwiegend eine Hydrolyse des Kampfstoffs ist. Der Alkaligehalt spielt bei den relativ hohen Hydrolysegeschwindigkeiten für die Reaktion eine untergeordnete Rolle. Er ist jedoch für die Neutralisation der bei der Hydrolyse frei werdenden Säure notwendig, da verschiedene Textilien durch diese angegriffen werden.
Die meisten Kampfstoffe hydrolysieren bei 100 °C schon nach wenigen Minuten quantitativ. Da jedoch der Kampfstoff erst aus den Materialien herausdiffundieren muß, sind Entgiftungszeiten bis zu einer Stunde notwendig. Einige Textilarten (Kunstfasern) und Materialien sind nicht kochbeständig. Sie dürfen nur bei Temperaturen um 70 °C und weniger behandelt werden. Daraus ergeben sich zwangsläufig bestimmte Probleme, die bei einer serienmäßigen Entgiftung in Anlagen eine Technologie der nor-

malen Wäschereipraxis unter weitestgehender Verwendung der dabei benutzten Wasch- und Netzmittel erforderlich machen.
Mit behelfsmäßigen Mitteln müssen bei der Entgiftung von Textilien entsprechend den Materialien Temperaturen und Zeiten sinngemäß beachtet werden. Jedoch ist es hier zweckmäßig, mehrere Gefäße zu benutzen, um die Gegenstände mehrmals waschen und spülen zu können.

21.2.3. Alkalialkoholate

Obwohl die Alkoholate von Alkalimetallen seit langem als starke Basen bekannt sind und in großem Maße in der organisch-chemischen Industrie bei der Synthese zur Einführung von Alkoxigruppen Verwendung finden, wurden sie anfangs nur zögernd als mögliche Entgiftungsstoffe in Betracht gezogen. Die wesentlichsten Ursachen dafür sind ihre Instabilität, ihr Preis und die Voraussetzung, daß sie als Lösungen nur in ihren entsprechenden Alkoholen einsetzbar sind. Als feste Substanzen lassen sich nur die niederen Alkalialkoholate mit einem ökonomisch vertretbaren Aufwand produzieren, so daß sie sich kaum im Handel befinden. Auch in ihren alkoholischen Lösungen sind die Alkalialkoholate unbeständig, so daß die Lösungen unmittelbar nach ihrer Herstellung verbraucht oder stabilisiert werden müssen.
Die Herstellung der Alkalialkoholate erfolgt durch Umsetzung des wasserfreien Alkohols mit dem reinen Alkalimetall nach

$$ROH + Me \rightleftharpoons ROMe + \tfrac{1}{2} H_2 \qquad (21.73)$$

oder, besonders bei der Herstellung der Alkoholate höherer Alkohole, durch Auflösen von Alkalihydroxid in Alkohol nach

$$ROH + NaOH \rightleftharpoons RONa + H_2O \qquad (21.74)$$

mit anschließender Entfernung des Wassers.
Die Herstellung ist bei den niedrigen Alkoholaten mit einer beträchtlichen Wärmeentwicklung verbunden, die zum Verdampfen des Alkohols führt. Daher erfolgt sie unter Rückflußkühlung.
Das schließt die Herstellung solcher Lösungen unter feldmäßigen Bedingungen aus. Die Herstellung der Alkalialkoholate höherer Alkohole hat ebenfalls eine für Feldbedingungen nicht geeignete Technologie.
Zur Entgiftung chemischer Kampfstoffe eignen sich neben den Alkalialkoholaten der Alkanole auch die der Aminoalkohole und Alkoxyalkohole.
Die Alkalialkoholate sind in wasser- oder alkoholfreiem Zustand pulverförmige, amorphe Substanzen. Das Natriummethylat oder -äthylat ist ein gelblich-weißes Pulver. Sie sind gegen Feuchte und Luftsauerstoff sehr empfindlich, lösen sich aber gut in Alkoholen und anderen wasserfreien polaren organischen Lösungsmitteln. Als Kristallalkohol enthaltene Salze (z. B. $C_2H_5ONa \cdot 2C_2H_5OH$) sind es farblose, durchsichtige

Kristalle. Unterhalb 200°C sind die Alkalialkoholate beständig, oberhalb können sie sich explosionsartig zersetzen.
Die Alkalialkoholate werden in den Lösungen ihrer Alkohole weitgehendst nach

$$ROMe \rightleftharpoons RO^{\ominus} + Me^{\oplus} \qquad (21.75)$$

dissoziiert. Erwartungsgemäß werden die Alkoholationen (Alkoxidionen) wie die Hydroxidionen in Abhängigkeit von der Basizität ihrer Alkohole mehr oder weniger solvatisiert als $RO^-(ROH)_3$ oder $RO^-(ROH)_2$.
In den durch Auflösen der Alkalihydroxide erhaltenen Lösungen besteht ein Gleichgewicht zwischen den Alkoholat- und den Hydroxidionen nach

$$ROH + HO^{\ominus} \rightleftharpoons RO^{\ominus} + H_2O \qquad (21.76)$$

In äthanolischen Lösungen ist dieses bis zu 1% Wasser noch nach rechts verschoben, so daß Lösungen dieser Art noch als Alkoholatlösungen zu bezeichnen sind. Größere Wasserkonzentrationen führen zur vollständigen Hydrolyse.
Die Alkalialkoholatlösungen sind unbeständig. Durch Autoxydation dunkeln die Flüssigkeiten. Die Dunkelfärbung tritt schon bei Zimmertemperatur auf und wird auf Aldehydbildung zurückgeführt. Bei der Verwendung technischer Alkohole bilden sich durch zusätzlich anwesende Aldehyde und anderer Karbonylverbindungen undefinierbare Aldehydharze, ein Vorgang, der an der Luft gefördert wird. Alkoholatlösungen lassen sich durch zugesetzte Amine, besonders durch Diamine, z. B. Äthylendiamin, stabilisieren. Stabilisierte Lösungen sind lange Zeit haltbar. Lösungen mit mehr als 7 bis 8% metallischem Natrium sind bei verschiedenen Alkoholen wegen ihrer Viskosität bzw. pastenartigen Beschaffenheit kaum noch verwendbar.
Um die starke Basizität von Alkoholatlösungen und die Nukleophilie ihrer Alkoholationen für die Entgiftung zu nutzen, sehen einige Formulierungen für universell wirkende Entgiftungsflüssigkeiten vor, sie mit Aminen, z. B. Äthylendiamin (DS-2-Lösung der USA-Armee), bzw. Aminoalkoholate mit Alkandiolen, z. B. Hexylenglykol, zu mischen. Grundsätzlich ist man dabei bestrebt, Alkoholatlösungen mit möglichst hoher Basizität einzusetzen.
Wie an anderer Stelle schon angeführt, bestehen zwischen der Nukleophilie der Hydroxid- und der Alkoholationen keine allzu wesentlichen Unterschiede, wohl aber in der Basizität. Die Basizität der Alkoholate ist jedoch von der Art des Alkyls bzw. vom Alkohol abhängig. Allgemein läßt sich aus der Wirkung des +I-Effektes schlußfolgern, daß die Basizität mit der Länge der Kette bis zu einer bestimmten C-Zahl ansteigt, während bei Gruppen mit einem −I-Effekt die Basizität sinkt. Als Maß für die Basizität alkoholischer Alkoholatlösungen kann die Aziditätsfunktion H_- dienen (Tab. 21.15).
Ausgehend von dem Bestreben nach möglichst starker Basizität, kann man vom tertiären Butylat (Butoxid oder Butanolat) die günstigste Entgiftungswirkung erwarten. Allgemein besteht zwischen der Aziditätsfunktion und der Konzentration der Alkoholate in verdünnten Lösungen ($\leq 0{,}1$ M) die Beziehung $H_- = B + \lg [RO^{\ominus}]$, in der

Tabelle 21.15 Aziditätsfunktion H_- alkoholischer Alkoholatlösungen mit einer Basenkonzentration von 0,1 M und den Werten der Konstante B (nach Boyd)

Alkoholat	Alkohol	H_-	B
CH_3ONa	Methanol	12,66	13,66
C_2H_5ONa	Äthanol	14,57	15,57
$CH_3CH(ONa)CH_3$	i-Propanol	16,95	17,95
$(CH_3)_3CONa$	t-Butanol	19,14	20,14
$C_2H_5C(ONa)(CH_3)_2$	t-Pentanol	18,09	19,09
$H_2NCH_2CH_2ONa$	2-Aminoäthanol	15,88	16,88
$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2ONa$	2-Diäthylaminoäthanol	15,54	16,54
	Wasser		14,00

B eine von der Natur des Alkohols abhängige Konstante ist, die zugleich die Basizität des Alkohols ausdrückt. Diese Beziehung zeigt, daß die Basizität alkoholischer Alkoholatlösungen eine Funktion der autoprotolytischen Konstante und der Protonenaffinität ist.

Analog den wäßrigen Basenlösungen steigt die Basizität bei Konzentrationen über 0,1 M schneller, als nach der obigen Gleichung zu erwarten wäre (s. Tab. 21.16). In Entgiftungsflüssigkeiten strebt man Alkoholatkonzentrationen von etwa 0,5 bis 1 M an (vgl. DS-2-Lösung oder die von Wolverton vorgeschlagenen Lithiumalkoholatgemische).

In den Lösungen vergrößern sich mit zunehmender Alkoholatkonzentration die Basizitätsunterschiede zwischen den einzelnen Alkalimetallen (s. Tab. 21.16). Die Basizität nimmt bei Methylaten in der Reihe Li < Na < K < zu.

Neben der Basizität spielt die Fähigkeit des jeweiligen Alkohols, das bei der nukleophilen Substitution durch das Alkoholation frei werdende Anion zu solvatisieren, eine besondere Rolle (vgl. Abschn. 21.1.4.). Der Alkohol muß jeweils im Zusammenhang

Tabelle 21.16 Aziditätsfunktion H_- methanolischer Methylatlösungen verschiedener Alkalimetalle bei verschiedenen Konzentrationen (nach Boyd)

Konzentration M	CH_3OLi	CH_3ONa	CH_3OK
0,4	13,07	13,26	13,33
1	13,54	13,97	14,25
2	14,20	14,92	15,40
3	–	15,77	16,30

mit dem entsprechenden Alkoholat betrachtet werden, weil es praktisch nicht möglich ist, beispielsweise Na-Äthylat in Methanol anzuwenden. Es würde sofort eine Umalkoholisierung einsetzen.

$$C_2H_5ONa + CH_3OH \rightleftharpoons C_2H_5OH + CH_3ONa \qquad (21.77)$$

Allgemein gilt, daß die Fähigkeit der Alkohole, Anionen zu solvatisieren, mit ihrer Azidität zunimmt. Eine Erklärung dafür liefert die Theorie der Wasserstoffbrückenbindung. Sie besagt, daß sich zwischen Wasserstoffatomen mit positiver Teilladung und negativen Ionen oder Molekülen mit negativer Teilladung die sogenannten Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Am Beispiel des Äthanols ergibt sich:

$$CH_3CH_2\overset{(-)}{O}—\overset{(+)}{H}\ldots[Anion]^{\ominus}\ldots\overset{(+)}{H}—\overset{(-)}{O}CH_2CH_3 \qquad (21.78)$$

Die Stärke der positiven Teilladung des Wasserstoffs der OH-Gruppe ist durch die Azidität des Alkohols charakterisiert.

Für eine Lösung des tertiären Butanolats in tertiärem Butanol ergibt sich, daß der guten Basizität des Alkoholats eine geringe Solvatationsfähigkeit des Alkohols gegenübersteht, deren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Basizität genau entgegengerichtet ist.

Nach den in Tabelle 21.17 angegebenen relativen Aziditätswerten kann man relativ gute Solvatationseigenschaften vom unter anderen 2-Methoxyäthanol (pK_s 17,41) erwarten, außerdem auch vom 2-Aminoäthanol mit pK_s 17,42.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen, kommt es darauf an, die Alkoholate mit der optimalen Entgiftungswirkung zwischen den genannten Extremen zu suchen. Die im Abschn. 21.1.4. geschilderten Einflüsse der Solvatation werfen jedoch noch weitere Probleme der Entgiftung mit Alkohol-Alkoholat-Gemischen auf. Es handelt sich um die Einflüsse der Solvatation auf die Stabilisierung polarer Ausgangsverbindungen oder Übergangszustände, verbunden mit einer Hemmung oder Förderung der Reaktion. Für Entgiftungsprozesse können diese Probleme gegenwärtig nur ausgehend von den allgemeinen theoretischen Grundsätzen eingeschätzt werden. Das ist besonders deshalb sehr schwierig, weil die Strukturen der Zwischenverbindungen sehr vielgestaltig sein können. Konkretes Material über die Einflüsse der Solvatation auf Entgiftungsreaktionen wurde bisher nicht veröffentlicht.

Tabelle 21.17 Relative Azidität ausgewählter Alkohole in i-Propanol [nach J. u. M. Hine (J. Am. Chem. Soc. *74* (1952), S. 5266)]

$(CH_3)_3COH$	0,2	H_2O	1,20
$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	0,2	$CH_3OCH_2CH(OH)CH_3$	1,80
$CH_3CH_2CH_2OH$	0,5	$CH_2=CHCH_2OH$	2,7
$(CH_3)_2CHCH_2OH$	0,5	CH_3OH	4,0
$CH_3(CH_2)_3OH$	0,6	$CH_3OCH_2CH_2OH$	8,0
CH_3CH_2OH	0,95	$CH_3CH_2OCH_2CH_2OH$	12

Für die Entgiftungswirkung von Alkohol-Alkoholat-Gemischen läßt sich allgemein feststellen, daß mit diesen Gemischen eine Handhabe gegeben ist, nahezu alle Kampfstoffe durch nukleophile Substitution zu entgiften. Im Gegensatz zu den Reaktionen verschiedener anderer sauerstoffhaltiger Basen mit den Kampfstoffen des Sarintyps liegt hier keine Katalyse vor. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit ist in erster Linie auf die starke Basizität der Alkoholate, die Solvatation des austretenden Anions durch den Alkohol und die Wirkung eventuell anwesenden Alkalihydroxids zurückzuführen. Wie aus Abschn. 21.2.6.4. hervorgeht, sind Amine dazu geeignet, diese Wirkung noch zu verstärken.

21.2.4. Weitere sauerstoffhaltige Basen

Neben den Hydroxid- und den Alkoholationen verdienen einige andere sauerstoffhaltige Ionen für eine nukleophile Reaktion mit Kampfstoffen als nichtstrukturmäßige (örtliche) Entgiftungsstoffe Beachtung. Diese basischen Ionen lassen sich von den Hydroxidionen ableiten:

$$H{-}O^{\ominus},\ Ar{-}O^{\ominus},\ HO{-}O^{\ominus},\ ClO^{\ominus}$$

Prinzipiell handelt es sich um die Anionen schwacher Säuren. Sofern sie in wäßrigen Lösungen vorliegen, beruht ihre entgiftende Wirkung auf ihrer Eigenschaft, die Sarinhydrolyse katalytisch zu fördern.
Für die nukleophile Substitution am Yperit oder an den V-Kampfstoffen sind sie mit Ausnahme der Alkoholate und in gewissem Maße auch der Hydroxide wenig interessant.
Das Hypochlorition $ClO^{\ominus}$ und das Perhydroxidion $HOO^{\ominus}$ sind jedoch als Aktivchlor- oder Aktivsauerstoffträger für die Entgiftung durch Oxydation oder Chlorierung wichtig. Diese Verbindungen sind im Abschnitt 21.3. eingehender behandelt.

21.2.4.1. Phenolate

Die Phenolate sind die aromatischen Analoga der Alkoholate. Man erhält sie durch Umsetzung der entsprechenden Phenole mit den Alkalihydroxiden. Sie finden in der chemischen Industrie weit verbreitet Anwendung, z.B. als Extraktionsmittel, zur Herstellung aromatischer Verbindungen. Eine noch größere Bedeutung haben die Phenole.

Für die Entgiftung interessieren vor allem die Alkalisalze vom 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin) und vom 1,2,3-Trihydroxybenzol (Pyrogallol). Durchaus können als behelfsmäßige Mittel andere Phenolate wie auch phenolathaltige Flüssigkeiten in die Wahl einbezogen werden.
Die Phenole sind meist niedrig schmelzende, unangenehm riechende, gut wasserlösliche Substanzen. Auf die Haut wirken sie ätzend. Die wäßrigen Lösungen reagieren sauer. Schon darin kommt zum Ausdruck, daß die Basizität der Phenolationen wesent-

lich geringer ist als die der Alkoholate. Dementsprechend sind die Phenolate im wäßrigen Medium wesentlich beständiger als die Alkoholate. Die Dissoziationsfähigkeit der Phenole bewirkt darüber hinaus, daß auch im schwach sauren Medium Phenolationen in Phenollösungen vorliegen. Phenolatlösungen reagieren auf Grund der Hydrolyse stark basisch.

$$C_6H_5ONa + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5OH + NaOH \qquad (21.79)$$

Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Phenolat und Phenol ein. Die Konzentration der Phenolationen, von denen die eigentliche Entgiftungswirkung ausgeht, ist dabei immer noch ausreichend hoch.

Phenolatlösungen haben im Gegensatz zu den Phenollösungen keine hautätzende Wirkung. Für die Entgiftung der Yperite und der V-Kampfstoffe eignen sich die Phenolate nicht. Da sie jedoch eine ausgezeichnete katalytische Wirkung auf die Hydrolyse der Kampfstoffe des Sarintyps ausüben, kommt ihnen eine gewisse Bedeutung als Entgiftungsmittel, besonders für die Hautentgiftung, zu.

21.2.4.2. Weitere katalytisch wirkende Basen

Die Hydrolyse von Kampfstoffen des Typs Sarin wird katalytisch vornehmlich von den in Tabelle 21.18 angeführten sauerstoffhaltigen Basen gefördert.

Tabelle 21.18 weist aus, daß die hypochlorige Säure die stärkste Azidität und Wasser die geringste in dieser Reihe aufweist. Eine Gegenüberstellung zu den Geschwindigkeitskonstanten (vgl. Bd. 1, Tab. 12.6, S. 404) läßt einen Widerspruch erkennen. Perhydroxidionen fördern die Sarinhydrolyse gegenüber anderen Basen am schnellsten. Es besteht also kein absoluter Zusammenhang zwischen der Basizität und der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Ursache dafür ist in der unterschiedlichen polarisierenden Wirkung der Anionen zu suchen. Will man die Wirkung der katalysierenden Anionen verallgemeinern, so läßt sich lediglich feststellen, daß in allen Reaktionen zunächst mit hoher Geschwindigkeit Zwischenverbindungen entstehen, die anschließend mit Hydroxidionen oder mit Wasser weiterreagieren.

Tabelle 21.18 Einige für die Entgiftung der Kampfstoffe vom Typ Sarin ausgewählte Basen und ihre pK_s-Werte

Base	pK_s
$ClO^{\ominus}$	7,25
$(CH_3CO)_2C{=}NO^{\ominus}$	7,4
$PAM^{\ominus}$	7,8
$C_6H_4CONH{-}O^{\ominus}$	8,8
$BrO^{\ominus}$	8,68
1,2,3-$C_6H_3(OH)_2O^{\ominus}$	9,35
1,2-$C_6H_4(OH)O^{\ominus}$	9,40
$HOO^{\ominus}$	11,62
$HO^{\ominus}$	15,7

Für diese Art des Reaktionsablaufs ist die Bezeichnung Zwischenstoffkatalyse üblich. Es gilt zu beachten, daß bei der Zwischenstoffkatalyse die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Konzentration der katalytisch wirkenden Anionen sowie der Hydroxidionen beeinflußt wird. Für die Entgiftung der Kampfstoffe des Sarintyps mit Hypochloriten soll beispielsweise bei einem pH-Wert von etwa 10 die Aktivchlorkonzentration nicht unter 0,5% liegen.

In der Entgiftungspraxis finden Katalysatoren vornehmlich für die Hautentgiftung sowie für die Entgiftung von Technik Verwendung.

Bei der Hautentgiftung bieten sie die Möglichkeit, mit pH-Werten zwischen 7 und 8 auszukommen, um damit der Forderung nach guter Hautverträglichkeit gerecht zu werden.

Verschiedene Phenolabkömmlinge, Kupferchelate oder Wasserstoffperoxid haben als wirksame Bestandteile von Hautentgiftungsmitteln Bedeutung erlangt. Für die Entgiftung von Technik ist der katalytische Einfluß der Hypochlorite besonders wichtig. Die Hypochlorite bewirken, daß die Entgiftung der Kampfstoffe des Sarintyps selbst bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt mit ausreichender Geschwindigkeit abläuft.

21.2.5. Natriumsulfid und andere Schwefelbasen

Natriumsulfid ist bekannt als technisches Produkt mit einem Gehalt an Na_2S von 60 bis 62% und als relativ reines kristallisiertes Produkt mit der Zusammensetzung $Na_2S \cdot 9H_2O$ und einem Na_2S-Gehalt von 30 bis 32%.

Je nach Reinheit sind die Substanzen weiß bis gelblich gefärbt. Die Gelbfärbung ist auf die Bildung von Polysulfiden unter Einfluß des Luftsauerstoffs sowie auf die Verunreinigung mit Eisen zurückzuführen. Das Produkt ist hygroskopisch und riecht nach Schwefelwasserstoff, der sich nach

$$Na_2S + CO_2 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + H_2S \qquad (21.80)$$

durch die Einwirkung der Kohlensäure bildet (H_2S ist ein starkes Gift!). Es wird in der chemischen Industrie vielseitig verwendet.

Natriumsulfid löst sich in Wasser gut, in 100 g Wasser bei 0 °C 12,4 g, bei 20 °C 18,77 g und bei 40 °C 29,0 g. Die Hydrolyse führt nach

$$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaHS + NaOH \qquad (21.81)$$

zur Bildung von Natriumhydrogensulfid und Natriumhydroxid bzw. Hydroxidionen. Bei einer Lösung von 1 M sind enthalten (in mol): $S^{2\ominus}$ 0,09, $HS^{\ominus}$ 0,91, H_2S $1{,}3 \cdot 10^{-7}$, $H^{\oplus}$ $1{,}3 \cdot 10^{-14}$, $HO^{\ominus}$ 0,91.

Unter Luftabschluß sind hochprozentige Sulfidlösungen etwa 2 Monate haltbar.

Die Löslichkeit von Na_2S in Äthanol ist geringer als in Wasser. Die Solvolyse erfolgt nach

$$C_2H_5OH + Na_2S \rightleftharpoons C_2H_5ONa + NaHS \qquad (21.82)$$

Natriumsulfid wirkt auf die Haut ätzend; es bilden sich dunkle Flecke. Auch Textilien werden von den Lösungen stark angegriffen. Beim Umgang mit der Substanz sind deshalb die gleichen Schutzmaßnahmen wie bei Ätznatron notwendig.

Die hohe Basizität des Sulfidions kann für die Entgiftung von Kampfstoffen des Sarintyps aus sterischen Gründen nicht ausgenutzt werden. Ähnliche Verhältnisse sind auch bei den Reaktionen mit den V-Kampfstoffen zu erwarten. Die weitgehende Hydrolyse bietet jedoch die Möglichkeit, Natriumsulfid für die Entgiftung von hydrolyseempfindlichen Phosphorsäure- oder Phosphonsäureestern ähnlich wie Ätznatron einzusetzen.
Bei der Reaktion mit Yperit liegt keine sterische Hinderung vor. Die aus Tabelle 21.13 ersichtlich hohe nukleophile Kraft des Sulfidions bewirkt hier eine wesentlich bessere Entgiftung, als sie mit Natriumhydroxid erreichbar ist.
Für die wirksame Entgiftung von Stickstoffyperit mit Na_2S-Lösung sind jedoch Temperaturen von 80 bis 90 °C notwendig. Die hohe nukleophile Kraft des Sulfidions ist auch der Grund für die Eignung des Natriumsulfids als Entgiftungsmittel bei der Vernichtung von Reizstoffen wie Chloracetophenon oder arsenorganischen Kampfstoffen.
Als Lösungsvermittler wird der Entgiftungsflüssigkeit Alkohol zugesetzt. Für die Entgiftung empfindlicher Oberflächen ist Natriumsulfid nicht geeignet.
An Stelle von Natriumsulfid läßt sich auch Kaliumsulfid verwenden.

Andere schwefelhaltige Basen

Vom Schwefelwasserstoff lassen sich neben den Sulfiden noch verschiedene, ebenfalls für die basische Entgiftung geeignete Stoffe ableiten.
Folgende Beispiele mögen das verdeutlichen:

(Thiosulfat) (Thiolat) (Thiophenolat)

Als Entgiftungsmittel hat aus dieser Reihe das Natriumthiosulfat Bedeutung. Es eignet sich besonders für die Entgiftung von Stickstoffyperit.
Die hohe nukleophile Kraft der genannten Verbindungstypen wird durch Vergleiche mit den analogen Sauerstoffverbindungen deutlich.
So erhält man für die Reaktion von n-Butylbromid in Äthanol bei 25 °C mit dem Butylat-, dem Thiophenolat- und dem Butylthiolat-Anion die folgenden relativen Geschwindigkeiten:

$$C_4H_9O^{\ominus} : C_6H_5S^{\ominus} : C_4H_9S^{\ominus} = 1 : 1260 : 1830.$$

Da die Basizität der schwefelhaltigen Basen geringer als die des Alkobolats ist, wird mit diesem Beispiel ein weiteres Mal auf die besondere Bedeutung der Polarisierbarkeit hingewiesen. Die hohe nukleophile Kraft der Schwefelbasen ist vorrangig auf die leichte Polarisierbarkeit des Schwefels zurückzuführen. Das im Verhältnis zum Sauerstoff größere Atomvolumen bildet den Grund für die sehr leichte Verschiebbarkeit der Elektronen in diesen Verbindungen (Energiegewinn!). Ausgehend von dem gegebenen Beispiel ist zu erwarten, daß sich die Thiole, das Thiophenolat und das Thiosulfat für die Entgiftung in ähnlicher Weise wie das Sulfid eignen. Sie gehen also keine nukleophile Substitution mit Kampfstoffen des Sarintyps ein, während sie die C—Cl-Bindung, z. B. am Yperit, sehr schnell spalten. In die Entgiftungspraxis haben die Thiolate bisher keinen Eingang gefunden.

21.2.6. Stickstoffbasen

In den Stickstoffbasen ist das Stickstoffatom 3bindig und verfügt über ein freies Elektronenpaar. Basen sind es deshalb, weil sie dazu neigen, Protonen aufzunehmen. Für die Entgiftung eignen sich das Ammoniak sowie alle Amine, die in wäßrigen Lösungen eine ausreichende Basizität und in nichtwäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten gute Solvatationseigenschaften, eine angemessene Basizität und die dafür geeigneten physikalischen Eigenschaften haben. Dabei handelt es sich um aliphatische primäre und sekundäre Monoamine, aliphatische Polyamine, Aminoalkohole und Alkoxyamine.

Im Vergleich zur H—Cl- oder H—S-Bindung ist die N—H-Bindung weniger polarisiert. Sie können deshalb nur unter extremen Bedingungen als Protonendonatoren wirken. Die Polarität der N—H-Bindung reicht aber aus, damit das Wasserstoffatom in Wasserstoffbrückenbindungen eingeht. Aus diesem Grund assoziieren Amine, aber geringer als die Alkohole.

$$\overset{\delta^-}{|N}\overset{\delta^+}{-H}- \quad \overset{\delta^-}{|N}\overset{\delta^+}{-H} \tag{21.83}$$

Eine wesentliche Rolle kommt der Wasserstoffbrückenbindung bei der Solvatation den bei Reaktionen austretenden Anionen zu. Die Anionen werden von mehr oder weniger vielen Aminmolekülen umgeben und dadurch an einer Rückreaktion gehindert.

$$>N-\overset{(+)}{H}\ldots[\text{Anion}]^{\ominus}\ldots\overset{(+)}{H}-N< \tag{21.84}$$

Die Solvatationsfähigkeit der Amine ist um so stärker ausgeprägt, je stärker die Polarität der N—H-Bindung ist. Sie ist damit von der Elektronendichte am N-Atom abhängig. Eine große Elektronendichte zeigt eine geringe Tendenz zur Protonenabgabe und damit eine geringe Neigung zur Wasserstoffbrückenbindung. Das bedeutet, daß Amine mit starker Basizität eine geringere Solvatationsfähigkeit haben als die mit einer schwächeren Basizität. Mit steigendem pK_a-Wert nimmt deshalb das Bestreben, in Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, ab. Man findet deshalb in nichtwäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten als Komponente bestimmte Polyamine (z. B. Äthylendiamin) und auch Äthanolamin vor.

Die Stickstoffbasen sind mit ihrem nukleophilen Zentrum, dem Stickstoffatom, in der Lage, Protonen bzw. Kationen zu binden und bilden darum mit Säuren Salze.

$$H^{\oplus} + NH_3 \rightleftharpoons H\overset{\oplus}{N}H_3 \tag{21.85}$$

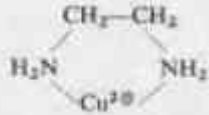
Von den vielen möglichen Aminkomplexen ist das Ammoniumion $NH_4^{\oplus}$ der einfachste.

Die wäßrigen Ammoniak- und Aminlösungen reagieren basisch. Ein Hydroxidion wird erst nach der Hydratation des Aminmoleküls abdissoziiert, so daß folgende chemische Gleichgewichte zu erwarten sind:

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons R\overset{\oplus}{N}H_3\overset{\ominus}{O}H \rightleftharpoons R\overset{\oplus}{N}H_3 + {}^{\ominus}OH \tag{21.86}$$

Die Hydroxidionenkonzentration der Lösungen ist klein, so daß die Amine selbst die aktive Komponente bei Entgiftungsreaktionen sind. Mit steigendem Amingehalt nimmt die Basizität der Lösungen zu (vgl. Tab. 21.21). Das trifft auch auf die Aminoalkohole zu, deren wäßrige Lösungen ebenfalls basisch reagieren. Die Basizität der Amine hängt wesentlich von der Art des Lösungsmittels ab. In wäßrigen Lösungen ist ein Abfall der Basizität in der Reihe $R_2NH > RNH_2 > R_3N$ zu beobachten, nicht aber in unpolaren Lösungsmitteln. Tabelle 21.19 gibt die pK_s-Werte einiger Stickstoffbasen an. Der Einfluß der Alkylgruppen auf die Basizität der Amine ist deutlich erkennbar.

Mit der Fähigkeit der Amine, Kationen zu binden, steht die Bildung von Chelatkomplexen zwischen Aminen und Schwermetallionen in unmittelbarem Zusammenhang. Chelatkomplexe oder Innerkomplexe haben Kationen als Zentralatome und organische Moleküle als Liganden, die mindestens zwei zur Komplexbildung befähigte Gruppen enthalten.



(21.87)

Verschiedene Chelatkomplexe des Kupfers sind hervorragende Katalysatoren für die Hydrolyse der Kampfstoffe des Sarintyps.

Ausgehend von den beschriebenen Eigenschaften, kann man für die Möglichkeiten der Entgiftung mit Ammoniak, insbesondere aber mit Aminen feststellen:

- Die Fähigkeit der Verbindungen, in wäßrigen Lösungen den pH-Wert zu steigern, fördert die hydrolysierende Entgiftung von Kampfstoffen.

Tabelle 21.19 pK_s-Werte ausgewählter Stickstoffbasen

Basen	pK_s	Basen	pK_s
Ammoniak	9,27	Polyamine	
primäre Amine		Äthylendiamin	7,00
Methylamin	10,64	1,3-Propylendiamin	8,64
Äthylamin	10,67	1,4-Diaminobutan	9,35
n-Propylamin	10,58	1,8-Diaminooctan	10,10
n-Butylamin	10,61	Aminoalkohole	
t-Butylamin	10,45	Äthanolamin	9,44
sekundäre Amine		Diäthanolamin	8,88
Dimethylamin	10,70	Triäthanolamin	7,77
Diäthylamin	11,00	Arylamine	
tertiäre Amine		Anilin	4,58
Trimethylamin	9,80	N-Methylanilin	4,85
Triäthylamin	10,72		

- Die solvatisierende und katalysierende Wirkung der Amine hat bei der Entgiftung entscheidenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.
- Die Aminkomplexe verschiedener Schwermetalle sind für die Katalyse der hydrolysierenden Entgiftung von Kampfstoffen des Sarintyps von Bedeutung.

21.2.6.1. Ammoniak

Ammoniak, NH_3, ist ein farbloses, stehend riechendes Gas mit einem Siedepunkt von $-33{,}4\,^{\circ}C$.

Es wird in der Industrie nach verschiedenen Verfahren (z. B. HABER-BOSCH-Verfahren) aus Stickstoff und Wasserstoff auf der Basis der Grundstoffe Luft und Kohle bzw. Erdöl oder Erdgas hergestellt. Auch bei der Verkokung von Kohle wird Ammoniak gewonnen.
Verwendung findet Ammoniak bei der Düngemittelherstellung sowie für die Gewinnung von Salpetersäure und verschiedenen Plasten. In den Handel kommt Ammoniak entweder in verflüssigter Form (in Druckkesselwagen und Stahlflaschen mit 6 oder 12 at) oder als wäßrige Lösung (in Glasballons oder anderen Behältern).

Für die wäßrigen Lösungen sind die Bezeichnungen Ammoniakwasser, Salmiakgeist oder Ammoniumhydroxid üblich. Die Lösungen werden meist mit einem NH_3-Gehalt von 25% angeboten (bei 20 °C sind 34,2% und bei 40 °C 23,7% löslich).
Ein Teil des gelösten Gases reagiert mit Wasser zu Ammoniumhydroxid.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \tag{21.88}$$

Das Gleichgewicht ist jedoch nach links gerichtet (eine 1 N NH_3-Lösung hat den pH-Wert 11,77).
Konzentrierte Ammoniaklösungen wirken auf die Haut ätzend, während konzentrierte Ammoniakdämpfe als Inhalationsgifte gelten, wenn etwa 0,5 g Ammoniak je Kubikmeter Luft vorhanden sind. 0,04 g Ammoniak je Kubikmeter Luft sind geruchlich noch wahrnehmbar.
Explosionsgefahr besteht für Ammoniak-Luft-Gemische mit einem Anteil von 19 bis 25% NH_3.
Im Rahmen der Entgiftung ist Ammoniak für verschiedene Anwendungsgebiete einsetzbar.
Für Oberflächen, die mit Kampfstoffen des Sarintyps vergiftet sind, eignen sich 15- bis 25%ige Lösungen, die zusätzlich 5% Monoäthanolamin enthalten. Das Monoäthanolamin erfüllt dabei den Zweck, die Entgiftungsgeschwindigkeit zu erhöhen (Einfluß der Solvatation und der Basizität) sowie den Gefrierpunkt der Lösung herabzusetzen. Die genannte Entgiftungsflüssigkeit läßt sich unter allen klimatischen Bedingungen einsetzen. Ihr Vorteil gegenüber den Alkalilaugen besteht vor allem darin, daß sie weniger materialschädigend wirkt.
Während die Ätzalkalien nur durch gründliches Abwaschen von den behandelten

Oberflächen beseitigt werden können, sind Ammoniak und die Amine genügend flüchtig, so daß gegebenenfalls (bei ausreichender Temperatur) der normale Verdunstungsprozeß die Entfernung der Reste des Entgiftungsmittels bewirkt. Neben dem Einsatz für die Oberflächenentgiftung wird Ammoniak auch für die Bekleidungsentgiftung verwendet. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß Ammoniakdämpfe textile Materialien kaum angreifen und sich durch einfaches Lüften sehr gut wieder entfernen lassen.

Die Anwendung erfolgt gemeinsam mit Wasserdampf in Entgiftungskammern. Die Kammern können sich auf Spezialfahrzeugen befinden, sind aber auch behelfsmäßig herstellbar.

Das Prinzip der Anlagen besteht darin, daß überhitzter Wasserdampf durch eine konzentrierte wäßrige Lösung von Ammoniak oder Ammoniumkarbonat geleitet wird, sich dabei mit NH_3 belädt und danach in der Kammer auf die vergiftete Bekleidung einwirkt.

Es läßt sich vorstellen, daß die Entgiftungswirkung dieses Verfahrens, ähnlich wie bei der Kochentgiftung, in erster Linie auf die hohe Temperatur des Wasserdampfs zurückzuführen ist.

Das Ammoniak spielt hier lediglich die Rolle, die frei werdende Säure (beispielsweise HCl oder H_2F_2) zu neutralisieren und damit Materialschäden zu vermeiden.

21.2.6.2. Ammoniumhydrogenkarbonat

Ammoniumhydrogenkarbonat ist ein weißes, kristallines Salz, auch als Hirschhornsalz bezeichnet. Hirschhornsalz enthält außerdem Ammoniumkarbaminat $[(NH_4)(CO_2NH_2)]$. Seine Löslichkeit in Wasser beträgt bei 20 °C 17,8 % und bei 60 °C 37,2 %.

Bereits bei 33 °C beginnt der Zerfall des Salzes in seine Bestandteile NH_3, CO_2 und H_2O. Das dabei frei werdende Wasser führt zum Zerfließen des kristallinen Stoffes. Durch dicht schließende Verpackungen und Lagertemperaturen unter 20 °C läßt sich dieser Zerfall verhindern.

Wie bereits festgestellt, kann man Ammoniumhydrogenkarbonat an Stelle von Ammoniaklösungen für die Entwicklung von Ammoniakdampf verwenden. Das ergibt sich aus der Hydrolyse dieses Salzes in Wasser sowie aus der hohen Flüchtigkeit des dabei frei werdenden Ammoniaks:

$$NH_4HCO_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H_2CO_3 \tag{21.89}$$

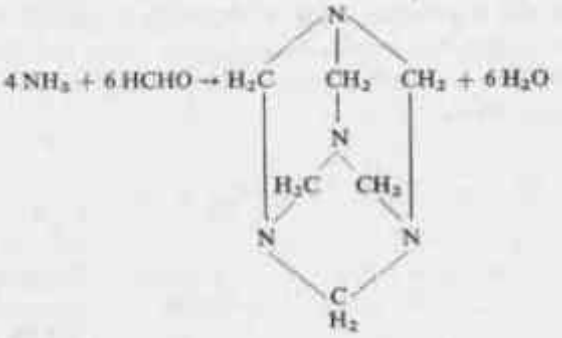
$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_3 + H_2O \tag{21.90}$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O \tag{21.91}$$

Die Gleichgewichte zeigen, daß durch Wasserdampf auch die Kohlensäure des Bikarbonats ausgetrieben wird. Sie stört jedoch als sehr schwache Säure die Neutralisation so starker Säuren wie H_2F_2 oder HCl bei der Bekleidungsentgiftung nicht.

21.2.6.3. Kondensationsprodukte des Ammoniaks und des Hydroxylamins

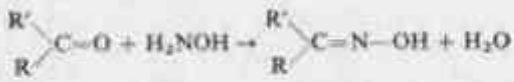
Ammoniak und andere Stickstoffbasen mit mindestens zwei Wasserstoffatomen an einem Stickstoffatom ergeben durch Reaktion mit Karbonylverbindungen Produkte, von denen einige für spezielle Gebiete der Entgiftungspraxis oder als Antidote Bedeutung haben. Sie sollen deshalb kurz erwähnt werden. Hexamethylentetramin (Urotropin) entsteht aus Ammoniak und Formaldehyd.



(21.92)

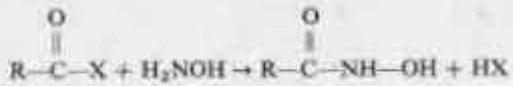
Es bildet weiße, in Wasser gut lösliche Kristalle und hat sich bei Kampfstoffvernichtungsaktionen, besonders für die Behandlung von mit Yperit vergifteten Hautpartien, kurze Zeit nach der Vergiftung bewährt.

Sowohl für die Entgiftung als auch als Antidote gegen die cholinesterasehemmende Wirkung der Phosphororganyle eignen sich eine größere Anzahl von Kondensationsprodukten des Hydroxylamins mit Karbonylverbindungen, vor allem die Oxime, die mit Aldehyden und Ketonen nach



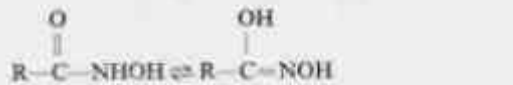
(21.93)

entstehen, und die Hydroxamsäuren, die sich mit Karbonsäureestern nach



(21.94)

bilden und sowohl Basen als auch Säuren sind.



(21.95)

Die Aktivität dieser Verbindungen ist wie beim Hydroxylamin selbst auf die Basizität bzw. Nukleophilie der =N—O—H zurückzuführen (vgl. Bd. 1, S. 408).

21.2.6.4. Amine

Struktur und Anzahl der C-Atome bestimmen die Eigenschaften der Amine. Wie Tabelle 21.20 zeigt, sind die niedrigmolekularen gasförmige bzw. leichtflüchtige flüssige Verbindungen. Amine sind brennbar. Ihre Flammpunkte liegen relativ niedrig, und mit Luft bilden ihre Dämpfe explosive Gemische.
Leichtflüchtige Amine eignen sich nicht zur Herstellung von Alkoholat-Amin-Gemischen als universell wirkende Entgiftungsflüssigkeiten. Man wählt dafür solche mit günstigeren physikalischen Eigenschaften aus, so Diamine, Triamine und Äthanolamine. Es sind Flüssigkeiten, deren Geruch stark an Ammoniak erinnert. Zum Teil rauchen sie an der Luft. Sie lösen sich in Wasser und sind mit Alkoholen, Benzol, Chloroform und Äther mischbar.

Tabelle 21.20 Eigenschaften ausgewählter Amine und Aminoalkohole

Amin	F	Kp	Flamm-punkt	Explosionsbereich in Luft (760 Torr, 20 °C)
	°C	°C	°C	Vol-%
Methylamin	− 92	−6		5 ... 20,7
Äthylamin	− 81	17		23,5 ... 14,0
Propylamin	− 83	49	< −20	2,0 ... 10,4
Butylamin	− 50	78	< 7	1,7 ... 10,0
Pentylamin	− 55	104	7	2,2 ... 22,0
Dimethylamin	− 92	7		2,8 ... 14,4
Diäthylamin	− 50	56	< −20	1,7 ... 10,1
Dipropylamin	− 40	105	≈ 7	
Trimethylamin	−117	3		2,0 ... 11,6
Triäthylamin	−115	89	< 0	1,2 ... 8,0
Äthylendiamin	8,5	116		
Propylendiamin	− 23,5	136		
Äthanolamin	10	172	85	
Diäthanolamin	28	269	138	
Triäthanolamin	21	360	179	
i-Propanolamin	29	159	71	
Di-i-propanolamin	42	249	127	
Tri-i-propanolamin	45	299	152	
Dimethylaminoäthanol		135		

Die chemische Industrie verwendet die verschiedensten Amine für eine Vielzahl von Prozessen, zur Herstellung von Pharmazeutika, Farbstoffen, oberflächenaktiven Verbindungen, Textilhilfsmitteln, Korrosionsinhibitoren, als Lösungsmittel und zur Synthese.

Die Amine wirken mehr oder weniger hautätzend. Sie können bei empfindlichen Personen Ekzeme verursachen.

In wäßrigen Lösungen eignen sich die Amine nur für die Entgiftung phosphororganischer Kampfstoffe vom Sarintyp. Die Aktivität muß sowohl den Hydroxidionen als auch dem freien Amin zugesprochen werden, durch die die Hydrolyse katalytisch gefördert wird. Die Reaktivität steigt in diesem Fall mit der Basizität der Amine (vgl. Tab. 12.9, Bd. I). Der pK_s-Wert soll möglichst über dem des Ammoniaks liegen. Wie Tabelle 21.21 an Beispielen zeigt, läßt sich die Basizität wäßriger Aminlösungen mit der Konzentration erhöhen.

Die Reaktivität der Amine in nichtwäßrigen Medien läßt sich ebenfalls mit Hilfe der pK_s-Werte einschätzen. Obwohl diese Werte für wäßrige Systeme gelten und nicht direkt auf nichtwäßrige Medien übertragbar sind, drücken sie doch das Bestreben aus, Protonen anzulagern und in eine 4bindige Form überzugehen. Eine hohe Basizität in wäßrigen Lösungen läßt auch auf eine hohe Basizität des gleichen Amins unter Ausschluß von Wasser schließen.

In wasserfreien Medien reagieren Amine unmittelbar mit Schwefelyperit und Sarin. Besonders wirksam sind geeignete Amine in Gemischen verschiedener Komponenten, unter denen sich eine starke Base befindet, z. B. das Alkoholation. Hierbei handelt es sich im Prinzip um alkoholische Alkalialkoholatlösungen, die mit Aminen und teilweise mit einem oder zwei weiteren Lösungsmitteln gemischt sind. In diesen Gemischen wird besonders die Fähigkeit der Amine genutzt, Anionen und polare Moleküle zu solvatisieren, um damit eine Dissoziation der Kampfstoffe und den nukleophilen Angriff der Alkoholate zu begünstigen. Sie übernehmen außerdem die Funktion, Wasser während der Lagerung und der Anwendung zu binden, um einer Hydrolyse der Alkalialkoho-

Tabelle 21.21
Aziditätsfunktion H_- von wäßrigen Äthylendiamin- und Monoäthanolaminlösungen (nach Boyd)

Konzentration Mol-%	Äthylendiamin	Monoäthanolamin
5	11,74	11,17
10	12,97	11,76
15	13,77	12,26
20	14,47	12,64
30	15,50	
50		13,64
75		14,08
100	19,0[1])	14,27

[1]) Maximalwert.

late entgegenzuwirken und damit die für die Entgiftung erforderlichen Alkoholatkonzentrationen möglichst konstant zu halten.
Auf Grund der gemeinsamen Wirkung hoher Basizität und guter Solvatationseigenschaften lassen sich mit solchen Gemischen selbst Kampfstoffe entgiften, die dem nukleophilen Angriff in wäßrigen Lösungen einen hohen Widerstand entgegensetzen.
Betrachtet man die Verhältnisse, die bei der Entgiftung der verschiedenen Kampfstoffe mit den beschriebenen Entgiftungsflüssigkeiten auftreten, im Zusammenhang mit den Angaben der Tabelle 21.12, so ergibt sich ein weiteres Problem. Ausgehend davon, daß steigende Polarität des Lösungsmittels mit zunehmender Neigung zur Wasserstoffbrückenbindung identisch ist, wird der negative Einfluß der Polarität des zu entgiftenden Kampfstoffs deutlich. Setzt man den Kampfstoff gleich RX, so läßt sich erkennen, daß hohe Polarität dem Zustand von RX^+ nahekommt. Solche Verhältnisse sind besonders bei den V-Kampfstoffen zu erwarten.
Dabei gilt es, nicht nur die Polarität der Amine, sondern auch die der Alkohole zu berücksichtigen.
Die Entgiftungswirkung von Entgiftungsflüssigkeiten auf der Grundlage von Amin-Alkoholat-Gemischen kann, ausgehend von diesen theoretischen Erwägungen, so eingeschätzt werden, daß die Entgiftungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge Yperit, V-Kampfstoffe und Kampfstoffe des Sarintyps zunimmt.

21.2.6.5. Alkoholat-Amin-Gemische

In den letzten Jahren fanden als universell wirkende Entgiftungsflüssigkeiten verschiedene Alkalialkoholat enthaltende Alkohol-Amin-Gemische immer mehr Beachtung. Ihre Zusammensetzungen sind je nach der Art der verwendeten Amine und Alkohole unterschiedlich. Im allgemeinen enthalten sie 0,5 bis 1 mol eines Alkalialkoholats (Lithium, Natrium) von Alkanolen, Alkoxyalkanolen oder von Aminoalkoholen. Liegt im Gemisch kein Aminoalkohol vor, so sind 50 bis 70% eines Amins oder eines Gemisches von mehreren Aminen enthalten. Bevorzugt werden Polyamine, wie das Äthylendiamin, das Diäthylentriamin und das Propylendiamin. Verwendet man Aminoalkohole, so wird deren Gehalt ebenso hoch gehalten. Hier mischt man höhere Alkohole wie Hexylenglykol oder Propylenglykolmonomethyläther hinzu. Eine Erniedrigung des Aminoalkoholatgehalts macht eine Zumischung eines Amins erforderlich.
Ein hoher Amingehalt, sei es als Polyamin oder Aminoalkohol, ist für die Solvatation der bei den Reaktionen austretenden Anionen und zur Begünstigung einer Dissoziation der Kampfstoffe und der aktiven Komponente Alkoholat notwendig. Die Amine nehmen selbst an der Entgiftungsreaktion teil, und ihre hohe Konzentration von maximal 70% gewährt während ihrer Anwendung die Bindung von auftretendem Wasser und von Kohlendioxid, die die Aktivität der Mischungen vermindern würden. Grundsätzlich begünstigt der hohe Amingehalt das gesamtreaktive Verhalten dieser Gemische.

Nach den Untersuchungen von WOLVERTON hängt die Reaktivität der in Lithiumalkoholat enthaltenen Gemische aus Monoäthanolamin (MEA) und Hexylenglykol (HG) vom MEA-Gehalt ab. Der Kampfstoff VX wird nach einer Einwirkungszeit von 5 min durch ein Gemisch aus 50% MEA und 50% HG zu 87% entgiftet (bei 25 °C), jedoch zu 96% bei einem Mischungsverhältnis 70 : 30 und zu 99,6% bei 75 : 25. Die gleichen Untersuchungen zeigten, daß die Entgiftungswirkung derartiger Gemische mit zunehmendem Wassergehalt beträchtlich abnehmen kann. Eine Mischung mit 0,5 mol LiOH in 63% MEA und 27% HG, die 10% Wasser enthält, hinterläßt nach einer Entgiftungszeit von 15 min noch 12% nicht umgesetztes VX, nach 60 min 6% und erst nach 240 min liegt die Restkonzentration unter 1% (vgl. Tab. 21.23). Mit nur 1% Wasser wird das VX schneller zerstört; nach 5 min sind noch 11% vorhanden, nach 15 min noch 1,5% und nach 30 min ist die Restkonzentration unter 1% gesunken.

Naturgemäß werden durch solche Gemische Kampfstoffe vom Typ Sarin am schnellsten entgiftet. Neben dem Yperit und VX lassen sich mit den Gemischen bei entsprechender Zusammensetzung alle bisher bekannt gewordenen Kampfstoffe, einschließlich BZ, entgiften.

Auf die Feuergefährlichkeit und die stark ätzende Wirkung der Alkoholat-Amin-Gemische wurde bereits hingewiesen. Gemische der Aminoalkohole mit höheren Alkoholen sind weniger feuergefährlich. Für die angeführten Gemische liegen die Flammpunkte zwischen 90 °C und 100 °C. Je nach ihrer Zusammensetzung sind die Gemische im Temperaturbereich von +50 bis −30 °C und tiefer anwendbar.

Zusammensetzung und Eigenschaften einiger Alkoholat-Amin-Gemische

In dem USA-Patent 3079346 empfahl JACKSON Entgiftungsflüssigkeiten aus 1 bis 10% NaOH, 20 bis 40% Methoxyäthanol und 50 bis 79% eines primären, sekundären oder tertiären Amins, besonders Diäthyltriamin oder Äthylendiamin.

Am besten erwies sich ein Gemisch mit der Zusammensetzung 2 Ma-% NaOH, 28 Ma-% Methoxyäthanol ($CH_3OCH_2CH_2OH$) und 70 Ma-% Diäthylentriamin, $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$, oder Äthylendiamin, $H_2NCH_2CH_2NH_2$. Alle anderen Ansätze hätten nachteilige physikalisch-chemische Eigenschaften, besonders hinsichtlich der Viskosität, Feuergefährlichkeit und Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Mischung wurde als strukturmäßige Entgiftungsflüssigkeit DS-2 (gleich Decontaminating Solution 2) in den USA-Streitkräften eingeführt. Die Entgiftungsflüssigkeit DMA der Bundeswehr der BRD ist mit dieser identisch.

Es ist eine gebrauchsfertige Flüssigkeit, in Kannen, Trommeln oder Fässer abgefüllt, die unverdünnt aus transportablen Kleinentgiftungsgeräten (ähnlich Feuerlöschern) oder mit mechanisch betriebenen mittleren und größeren Entgiftungsaggregaten angewendet wird. Sie ist wasserklar. Ihre Viskosität nimmt mit fallender Temperatur zu und ist bis −31 °C versprühbar. Sie mischt sich unter Erwärmung mit Wasser. Der Flammpunkt beträgt 79,6 °C.

Die DS-2-Lösung korrodiert nach längerem Kontakt Aluminium, Kadmium, Zinn

und Zink. Andere Metalle werden nicht angegriffen. Kupferlegierungen dunkeln nach längerer Einwirkung. Nicht ausgehärtete, relativ neue Farbanstriche weichen durch die Einwirkung der Mischung auf und werden schließlich abgelöst. Alte Farbanstriche hellen auf oder werden entfärbt. Artikel aus vulkanisierter Elaste wie Kfz-Bereifung, Gummischuhe, treibstoffeste Schläuche sind relativ beständig, unbeständig sind die meisten Plaste, Naturgummi und Leder; auch Wolle wird durch die Flüssigkeit schnell zerstört.

Die DS-2-Lösung entgiftet alle Kampfstoffe und ist auch gegen biologische Kampfmittel wirksam (Entseuchungsmittel). Sie dient zur Entgiftung der Technik, vor allem sollen mit ihr metallische Oberflächen entgiftet werden. Es ist ein Verbrauch von etwa 0,1 l · m^{-2} vorgesehen. Als Einwirkungszeit werden längstens 30 min angegeben, um alle Kampfstoffe zu ungiftigen Produkten umzusetzen. Danach ist die entgiftete Technik/Oberfläche unbedingt mit viel Wasser abzuspülen.

Tabelle 21.22 enthält einige von JACKSON angegebene Entgiftungszeiten für verschiedene Kampfstoffe mit der DS-2-Lösung.

B. C. WOLVERTON schlägt als universell wirkende Entgiftungsflüssigkeiten Mischungen von 50 bis 75% Monoäthanolamin (MEA) und 50 bis 25% Hexylenglykol (HG) oder einem ähnlichen Lösungsmittel mit 0,5 bis 1,0 M Lithiumhydroxid oder metallischem Lithium als aktive Komponente vor. Ohne die aktive Komponente eignet sich das Gemisch schon als Entseuchungsmittel; es ist dann auch nicht so giftig und wirkt nicht korrosiv.

Die Mischung wird hergestellt, indem das Lithium oder das Lithiumhydroxid in MEA aufgelöst wird, dabei entsteht das Lithiumaminoäthylat (Lithiumaminoäthoxid). Durch Vermischen dieser Lösung mit HG wird es teilweise zum Lithiumhexylenglykolat umgewandelt, und beide werden stabilisiert.

Als Entgiftungsflüssigkeit wird von den möglichen Gemischen ein solches mit der Zusammensetzung: 75 Vol-% MEA, $NH_2CH_2CH_2OH$, 25% Hexylenglykol, $(CH_3)_6(OH)_2$, mit 0,5 M metallischem Lithium oder 0,5 M Lithiumhydroxid empfohlen.

Bei niedrigen Temperaturen ist das Gemisch sehr viskos. Enthält es 1 M LiOH, so hat es einen Stockpunkt schon bei −3 °C. Mit einem Zusatz von 7% Kaliumazetat kann die Viskosität um etwa das 2,5fache erniedrigt werden, allerdings verschlechtern sich dadurch etwas die entgiftenden Eigenschaften gegenüber Yperit und VX.

Die Flüssigkeit ist brennbar, ihr Flammpunkt liegt bei etwa 90 °C. Nach längerer Einwirkungszeit greift sie von den Metallen am stärksten das Aluminium an. Wenig korrodiert werden Magnesium, Messing und Stahl, beständig sind Nickel-Stähle, Kupfer und Titan.

Ohne Kaliumazetat soll das Gemisch bei 148 °C sieden, seine Dichte bei 23 °C wird mit 1,003 g · cm^{-3} angegeben. Es ist mit Wasser mischbar.

Um die physikalischen Eigenschaften zu verbessern, vor allem um die Viskosität zu verringern und den Stockpunkt herabzusetzen, wurde unter anderem eine Mischung aus 55% MEA und 45% Monoisopropanolamin mit 3,6 Ma-% LiOH hergestellt. Sie

Tabelle 21.22

Kampfstoff	Temperatur	Ausgangsmenge Kampfstoff	Entgiftungszeit für eine 99- (100-)%ige Entgiftung
	°C	%	min
S-Yperit	25	2,5	5
	−25	0,5	30 (60)
Tabun	25	10	30
	25	5	10
	25	2	(10)
	−30	1	30
Sarin	25	10	5
	−30	2	5

ist weniger viskos, hat einen Stockpunkt bei −40 °C, entgiftet Sarin und Yperit ebenso schnell wie die Kaliumazetat enthaltende Flüssigkeit, soll aber bei VX weniger wirksam sein.

Gemische, die bis 1% Wasser enthalten oder aufnehmen, sind noch zur Entgiftung geeignet (vgl. Tabelle 21.23). Mit zunehmendem Wassergehalt nimmt die Reaktivität beträchtlich ab, weil nach

$$H_2NCH_2CH_2O^{\ominus} + H_2O \rightleftharpoons H_2NCH_2CH_2OH + HO^{\ominus} \qquad (21.96)$$

das Gleichgewicht völlig nach rechts verschoben wird.

Tabelle 21.23 Entgiftungswirkung von Monoäthanolamin-Hexylenglykol-Gemischen gegenüber VX in Abhängigkeit vom Wassergehalt bei einem relativen Volumenverhältnis VX:Eff = 1:10 (nach Wolverton)

Gemisch				Restmenge VX in % nach					
MEA	HG	Li-Base	H_2O	5 min	15 min	30 min	1 h	3 h	4 h
%	%	M	%						
75	25	0,5	0	6	< 1	–	–	–	–
74,3	24,7	0,5	1	11	1,5	< 1	< 0,4	–	–
67	28	0,25	5	–	–	46	–	43	38
63	27	0,5	10	46	12	8	6	–	< 1

Zur Entgiftung von VX durch die wasserfreie Mischung mit 0,5 M Lithiumbase soll das Verhältnis etwa 1 : 7,5, bzw. bei 0,25 M Lithiumbase 1 : 15 notwendig sein. Für Schwefelyperit ist ein Verhältnis von ≧1 : 26 erforderlich. Das optimale Molverhältnis Yperit/Lithiumbase muß ≧1 : 2, bei VX 1 : 1 sein.
Beim Schwefelyperit ist nach 60 min bei einem relativen Volumenverhältnis 1 : 10 50% noch nicht umgesetzt, beim Verhältnis 1 : 26 sind es nach 15 min noch 11%, nach 30 min 5% und nach 60 min 2%.
Das Sarin wird bereits in wenigen Minuten entgiftet. Selbst bei Abwesenheit der Lithiumbase beträgt bei einem Verhältnis 1 : 5 nach 5 min die Restmenge unter 0,1%.
In Tabelle 21.24 werden einige weitere Gemische und ihre Entgiftungswirkung gegenüber VX, Yperit (HD) und Sarin (GB) nach dem gleichen Autor angeführt.

21.2.6.6. Aktivchlorhaltige Äthanolamin-Glykol-Gemische

1965 zog man in den USA aktivchlorhaltige Äthanolamin-Glykol-Gemische als mögliche Entgiftungs- und Entseuchungsmittel an Stelle der DS-2-Lösung in die engere Wahl. Hierbei handelte es sich um Lösungen mit 50 bis 70 Vol-% Monoäthanolamin (MEA), 30 bis 50 Vol-% eines Glykols, wie Hexylenglykol (HG) oder Äthylenglykol (EG), 5 bis 10% einer aktivchlorhaltigen Verbindung, wie Chloramin-T, Dichloramin-T, aber auch Kalziumhypochloritlösungen von 70%igem aktivchlorhaltigem Kalziumhypochlorit (HTE) und 0,5 bis 1 Ma-% Histidin.
Diese Flüssigkeiten wirken entgiftend und entseuchend. Sie sind längere Zeit lagerbeständig. Nach 2 Monaten soll der Aktivchlorgehalt unverändert geblieben sein. Metalle und Plaste werden auch nach längerem Kontakt nicht angegriffen. Die Flammpunkte der mit HG hergestellten Lösungen liegen etwas über 100 °C.
Da die Gemische nicht hautreizend sind, sollen sie sich nach WOLVERTON als Hautentgiftungsmittel eignen.
Mit dem Monoäthanolamin enthalten die Lösungen ein relativ stark basisches und nukleophiles Reagens. Die Anwesenheit von aktivchlorhaltigen Verbindungen ist für eine Umsetzung von VX unentbehrlich, was auch auf Schwefelyperit zutreffen dürfte. VX wird durch die in der Lösung anwesenden elektrophilen Chlorkationen stärker polarisiert, damit werden Reaktionen mit Nukleophilen möglich, die dann zum Verlust der Kampfstoffeigenschaften von VX führen.
Einige vom gleichen Autor angegebenen Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 21.25 zusammengefaßt.

21.2.6.7. Aminkomplexe

Bedeutung und Wirksamkeit der Kupfer-Amin-Komplexe für die Beschleunigung der Hydrolyse von Kampfstoffen des Sarintyps wird im Band I, Seite 416, dargelegt.

Praktische Anwendung fanden diese Komplexe für die Herstellung von Hautentgiftungsmitteln. Mit einer Hautentgiftungssalbe, die beispielsweise den Kupferkomplex des Bis-1,2-(N-Dimethylamino)-äthans enthält, lassen sich hervorragende Hautentgiftungseffekte erzielen.
Der pH-Wert der Salbe braucht dabei nicht über 8 zu liegen.
Die Herstellung der Komplexe ist sehr einfach. Sie ist durch einfaches Zusammengeben der Bestandteile möglich.

Tabelle 21.24 Entgiftungswirkung von Gemischen des Monoäthanolamins mit verschiedenen Lösungsmitteln und einem Gehalt von etwa 1 M Lithiumbase (VX, HD, GB:Ell = 1:10, 20, 5)

Zusammensetzung	Stock-punkt	Temp.	Restmenge Kampfstoff in % nach							
			5 min			15 min			30 min	
Vol-%	°C	°C	VX	HD	GB	VX	HD	GB	VX	HD
75 MEA, 25 HG	− 3	0	14	80	0,1	–	73	–	–	67
		25	0,4	36	0,2	–	11	0,1	–	2
70 MEA, 30 HG,	−24	0	33	83	0,1	13	79	0,1	11	72
7 Ma-% Kaliumacetat		25	4	44	0,9	0,4	23	0,1	0,1	11
50 MEA, 50 HG	−24	0	54	–	–	32	–	–	30	–
		25	13	–	–	2	–	–	0,5	–
48 MEA, 52 Propylen-glykolmonomethyläther	−32	0	37	–	–	28	–	–	21	–
		25	20	75	–	7	55	–	3	35
37 MEA, 63 Dipropylen-glykolmonomethyläther	−30	0	36	–	–	28	–	–	20	–
		25	17	86	–	6	77	–	4	52
55 MEA, 45 Mono-isopropanolamin	−40	0	30	77	–	15	71	–	8	62
		25	3	36	–	0,3	17	–	0,1	10

Tabelle 21.25 Wirksamkeit von Monoäthanolaminlösungen verschiedener Zusammensetzung gegenüber VX und Sarin (GB) bei 25 °C nach einer Reaktionszeit von 5 min (Verhältnis GB, VX:Eff = 1:5)

Zusammensetzung						Kampfstoff	Verlust der ChE-hemmenden Wirkung
MEA	HG	EG	HTH-Lösung	Chloramin T	Histidin		
Vol-%				Ma-%			
70	30	–	–	–	1	GB	ja
70	30	–	–	–	1	VX	nein
70	30	–	–	5	0,5	VX	ja
60	30	–	10	–	–	VX	ja
70	–	30	–	10	–	VX	ja
60	–	30	10	–	–	VX	ja

Die auf dieser Basis hergestellten Salben behalten ihre Wirksamkeit praktisch unbegrenzt.

Da V-Kampfstoffe durch Kupferchelatkomplexe nicht entgiftet werden, haben die genannten Mittel in den letzten Jahren an Bedeutung verloren. Es kommt unter modernen Bedingungen darauf an, Mittel mit universeller Wirkung zur Verfügung zu haben. Kupferchelathaltige Salben kommen deshalb nur noch zur Ergänzung universeller Mittel in Betracht.

21.3. Entgiftung durch Oxydation und Chlorierung

Oxydationen sind Reaktionen, bei denen ein System bzw. der oxydierte Stoff Elektronen abgibt. Eine Elektronenabgabe bedingt eine Elektronenaufnahme, da freie Elektronen in chemischen Systemen nur in geringen Mengen und unter bestimmten Bedingungen existieren können. Die Aufnahme von Elektronen ist die Reduktion. Deshalb ist jede Oxydation mit einer Reduktion verbunden, und man spricht von Redoxreaktionen (gleich Redoxprozesse). Als korrespondierendes Redoxpaar bezeichnet man jeweils ein Oxydationsmittel (ox) mit dem zugehörigen Reduktionsmittel (red) (Tabelle 21.26).

An einer Redoxreaktion sind stets zwei Paare beteiligt, die als elektronenabgebendes und als elektronenaufnehmendes System in Erscheinung treten.

Das Bestreben eines Atoms, als Elektronenakzeptor zu wirken, ist schon durch seine Stellung in der Elektronegativitätsskala (Tab. 21.2) charakterisiert. Die Bedeutung, die dabei den Halogenen und dem Sauerstoff als Oxydationsmittel zukommt, im Prinzip

Tabelle 21.26
Korrespondierende Redoxpaare und ihre Standardpotentiale bei 25 °C

red $\rightleftharpoons$ ox	$+ n e^-$	E_0 in V
$S^{2\ominus} \rightleftharpoons S$	$+ 2e^-$	−0,51
$O^{2\ominus} \rightleftharpoons \frac{1}{2}O_2$	$+ 2e^-$	+0,40
$2J^{\ominus} \rightleftharpoons J_{2,s}$	$+ 2e^-$	+0,54
$2Br^{\ominus} \rightleftharpoons Br_{2,l}$	$+ 2e^-$	+1,07
$2Cl^{\ominus} \rightleftharpoons Cl_{2,g}$	$+ 2e^-$	+1,36
$2F^{\ominus} \rightleftharpoons F_{2,g}$	$+ 2e^-$	+2,85

als elektrophile Reagenzien zu wirken, ist erkennbar. Jedoch darf aus den Elektronegativitätswerten nicht formal auf die Oxydationswirkung der Elemente oder beliebiger Ionen dieser Elemente geschlossen werden. Allein die Tatsache, daß der Sauerstoff normalerweise in der relativ inaktiven molekularen Form vorliegt, läßt dies deutlich werden. Eine exakte Aussage über die Oxydationskraft von Elementen oder Verbindungen im wäßrigen Medium ist mit Hilfe der Oxydations-Reduktions-Potentiale möglich. Sie werden ermittelt, indem die Spannung zwischen zwei Elektroden gemessen wird, von denen die eine mit dem Reduktionsmittel und die andere mit dem Oxydationsmittel in Berührung ist oder aus dem jeweiligen Mittel besteht.
Gleichzeitig muß selbstverständlich zwischen diesen beiden Medien ein Stromübergang oder eine Ionenwanderung möglich sein.
Bei Verwendung einer Wasserstoffelektrode (eine von gasförmigem Wasserstoff umspülte Platinelektrode) und unter Einhaltung von Standardbedingungen (Temperatur 25 °C, Druck von 1 atm und Konzentration bzw. Aktivität der gelösten Komponenten gleich 1) erhält man die Standardpotentiale E_0.
Die in Tabelle 21.26 wiedergegebenen Standardpotentiale zeigen eine ähnliche Reihenfolge wie die Elektronegativitätsskala.

Tabelle 21.27 Standardpotentiale wichtiger Redoxreaktionen

Redform	Oxform	E_0 in V
$NO + 2H_2O$	$\rightleftharpoons NO_3^{\ominus} + 4H^{\oplus} + 3e^-$	+0,96
$J^{\ominus} + H_2O$	$\rightleftharpoons HJO + H^{\oplus} + 2e^-$	+0,99
$Br^{\ominus} + H_2O$	$\rightleftharpoons HBrO + H^{\oplus} + 2e^-$	+1,33
$Br^{\ominus} + 3H_2O$	$\rightleftharpoons BrO_3^{\ominus} + 6H^{\oplus} + 6e^-$	+1,42
$Cl^{\ominus} + 3H_2O$	$\rightleftharpoons ClO_3^{\ominus} + 6H^{\oplus} + 6e^-$	+1,47
$Cl^{\ominus} + H_2O$	$\rightleftharpoons HClO^{\ominus} + H^{\oplus} + 2e^-$	+1,49
$Mn^{2\oplus} + 4H_2O$	$\rightleftharpoons MnO_4^{\ominus} + 8H^{\oplus} + 5e^-$	+1,52
$2H_2O$	$\rightleftharpoons H_2O_2 + 2H^{\oplus} + 2e^-$	+1,77
$2SO_4^{2\ominus}$	$\rightleftharpoons S_2O_8^{2\ominus} + 2e^{\ominus}$	+2,05
$O_2 + H_2O$	$\rightleftharpoons O_3 + 2H^+ + 2e^-$	+2,07

Von größerem Interesse als die Elemente sind jedoch für die Entgiftungspraxis Verbindungen mit einem hohen Oxydationspotential.

Aus Tabelle 21.27 geht unter Beachtung des Massenwirkungsgesetzes hervor, daß durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration die Oxydationskraft sauerstoffhaltiger Oxydationsmittel zunimmt. Diese Tatsache läßt sich damit erklären, daß beim Übergang der mit Sauerstoff verbundenen Atome in eine niedrigere Wertigkeitsstufe der Sauerstoff unter Wasserbildung abgegeben wird.

Quantitativ lassen sich die Verhältnisse mit Hilfe der NERNSTschen Gleichung darstellen.

Für Wasserstoffperoxid gilt zum Beispiel:

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[H_2O_2] \cdot [H^{\oplus}]^2}{[H_2O]};$$

E_0 – Standardpotential in Volt
E – Potential bei gegebenen Konzentrationen
n – Anzahl der je Formelumsatz frei werdenden Elektronen
0,059 – Konstante.

Im neutralen Medium ergibt sich für eine 1molare H_2O_2-Lösung:

$$E = 1{,}77 + \frac{0{,}059}{2} \lg 1\,(10^{-7})^2 = 1{,}77 + 0{,}029\,(-14) = 1{,}36\ \text{V}.$$

Der Zusammenhang zwischen der Beständigkeit der Sauerstoffsäuren der Halogene entsprechend der PAULINGschen Regel geht sehr gut aus den in Tabelle 21.28 angegebenen Potentialen hervor. Analog zu dieser Reihe eignen sich die Chlorate und die Perchlorate nicht, die Chlorite bedingt und die Hypochlorite sehr gut als Entgiftungsmittel.

Die obigen Darlegungen lassen erkennen, daß als Entgiftungsstoffe folgende Oxydationsmittel geeignet wären: Chlor, hypochlorige Säure sowie ihre Salze und Derivate, chlorige Säure und ihre Salze, Permanganate, Wasserstoffperoxid und Peroxide, Peroxodisulfat, Ozon und Fluor.

Die sehr hohe Oxydationskraft des freien Fluors ist in diesem Zusammenhang nur von theoretischem Interesse, denn dieses Gas ist viel zu schwer zu handhaben, als daß es für die Entgiftungspraxis Bedeutung erlangen könnte. Es ist so aggressiv, daß es viele unerwünschte Reaktionen hervorrufen würde.

Tabelle 21.28 Redoxpotentiale der Sauerstoffsäuren des Chlors bei 25 °C im Gleichgewicht mit freiem Chlor in Volt

$\frac{1}{2}Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + H^{\oplus} + e^{\ominus}$	−1,63
$\frac{1}{2}Cl_2 + 2H_2O \rightleftharpoons HClO_2 + 3H^{\oplus} + 3e^{\ominus}$	−1,63
$\frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O \rightleftharpoons HClO_3 + 5H^{\oplus} + 5e^{\ominus}$	−1,47
$\frac{1}{2}Cl_2 + 4H_2O \rightleftharpoons HClO_4 + H^{\oplus} + 7e^{\ominus}$	−1,34

Anders liegen die Verhältnisse bei den Gasen Chlor und Ozon. Beide werden recht umfangreich in der Wasserentkeimung eingesetzt und haben deshalb auch eine gewisse Bedeutung für die Wasserentgiftung (aus Chlor entsteht dabei allerdings hypochlorige Säure).
Werden die noch verbleibenden Stoffe der gegebenen Zusammenstellung den Kriterien für Entgiftungsmittel gegenübergestellt, so fällt die Wahl vorrangig auf die Chlorverbindungen. Für diese Stoffe steht der chemischen Großindustrie eine ausreichende Rohstoffbasis zur Verfügung. Sie lassen sich relativ einfach herstellen und haben zum Teil eine sehr gute Lagerbeständigkeit.
Die Permanganate und die Peroxide haben dagegen lediglich für Spezialgebiete der Entgiftung, besonders für die Hautentgiftung, Bedeutung. Dabei schränkt die mangelnde Universalwirkung die Anwendungsmöglichkeit der Permanganate weiter ein.

21.3.1. Hypochlorite

Hypochlorite sind Salze der hypochlorigen Säure HOCl. Diese Säure ist nur in verdünnten wäßrigen Lösungen (max. 1%) beständig. Sie bildet sich durch Einleiten von Chlor oder Chlormonoxid (Cl_2O) in Wasser oder durch Verdrängung mit stärkeren Säuren aus ihren Salzen. Als Entgiftungsmittel haben aus dieser Stoffklasse besonders der Chlorkalk, das Kalziumhypochlorit und das Natriumhypochlorit Bedeutung.
Die Hypochlorite zeichnen sich durch eine universelle Entgiftungswirkung aus. Sie katalysieren die Hydrolyse von Kampfstoffen des Sarintyps, und durch Oxydation bzw. Chlorierung lassen sich alle weiteren Kampfstoffe entgiften.
Es ist in diesem Zusammenhang darauf hinzuweisen, daß die Oxydationswirkung der Hypochlorite weniger von dem freien Anion $ClO^{\ominus}$, sondern mehr von der durch Hydrolyse bzw. durch Säurezusatz entstandenen unterchlorigen Säure ausgeht.

$$NaOCl + H_2O \rightleftharpoons NaOH + HOCl \tag{21.97}$$

$$NaOCl + H^{\oplus} \rightleftharpoons Na^{\oplus} + HOCl \tag{21.98}$$

Diese Tatsache steht mit der bereits beschriebenen potentialerhöhenden Rolle der Wasserstoffionen bei Oxydationsreaktionen von sauerstoffhaltigen Säuren im Zusammenhang. Ein Vergleich der hypochlorigen Säure und der Chlorsäure zeigt, daß dieser potentialerhöhende Einfluß der Wasserstoffionen unabhängig davon auftritt, ob die Wasserstoffionen auf Grund der Dissoziation der Säure frei vorliegen oder bei schwachen Säuren an die Anionen gebunden sind. Die hypochlorige Säure hat eine Dissoziationskonstante von etwa $4 \cdot 10^{-8}$.
Sie ist dementsprechend wesentlich schwächer als die Chlorsäure, die in wäßriger Lösung nahezu vollständig dissoziiert. Die Fähigkeit, der hypochlorigen Säure einmal gebundene Wasserstoffionen wieder abzugeben, ist gering.
Die für die Oxydationsreaktionen notwendigen Wasserstoffionen werden dementsprechend von den Hypochloritionen regelrecht aus der Lösung herausgefangen:

$$ClO^{\ominus} + H^{\oplus} \rightleftharpoons HOCl \tag{21.99}$$

Das schränkt jedoch die Oxydationswirkung keineswegs ein, denn es ist in erster Linie wichtig, daß Wasserstoffionen für die Wasserbildung zur Verfügung stehen. Ob sie an Hypochloritionen gebunden sind oder frei vorliegen, spielt dabei keine Rolle.
Hypochlorige Säure ist nicht nur sehr reaktionsfähig, sondern sie ist analog dazu auch sehr unbeständig. Sie ist in der Lage, sich selbst zu oxydieren, d. h., sie disproportioniert.

$$\overset{(1+)}{\mathrm{HClO}} + \overset{(1+)}{\mathrm{HClO}} \rightleftharpoons \overset{(3+)}{\mathrm{HClO_2}} + \overset{(1-)}{\mathrm{HCl}} \qquad (21.100)$$

$$\overset{(3+)}{\mathrm{HClO_2}} + \overset{(1+)}{\mathrm{HClO}} \rightleftharpoons \overset{(5+)}{\mathrm{HClO_3}} + \overset{(1-)}{\mathrm{HCl}} \qquad (21.101)$$

Während dreifach und fünffach positiv geladenes Chlor nur in Verbindungen bekannt ist (Chlorit, chlorige Säure, Chlorat, Chlorsäure) und das einfach negativ geladene Chlor als selbständiges Anion auftritt (Chlorid, Salzsäure), nimmt das einfach positiv geladene Chlor eine Sonderstellung ein. Es kommt in Verbindungen vor (Hypochlorite, hypochlorige Säure, Chloramine) und kann außerdem, wenn auch in beschränktem Umfang, frei existieren. Eine Dissoziation der hypochlorigen Säure nach dem Mechanismus

$$\mathrm{HOCl} \rightleftharpoons \mathrm{HO^{\ominus}} + \mathrm{Cl^{\oplus}} \qquad (21.102)$$

muß allerdings verneint werden, da die Hydratisierungsenergie des Chlorkations im Gegensatz zu der des «Wasserstoffkations» $\mathrm{H^{\oplus}}$ nur gering ist. Die mit dem Freiwerden der Hydratisierungsenergie verbundene Stabilisierung kommt dem Chlorkation somit nicht zugute. Die Dissoziation der hypochlorigen Säure (entsprechend der angegebenen Konstante) verläuft deshalb praktisch ausschließlich nach der Gleichung

$$\mathrm{HOCl} \rightleftharpoons \mathrm{H^{\oplus}} + \mathrm{ClO^{\ominus}} \qquad (21.103)$$

Kommt jedoch die hypochlorige Säure oder eine Hypochloritlösung mit einem oxydierbaren Stoff in Berührung, so kann durchaus mit der Bildung der Chlorkationen gerechnet werden.
Dabei läßt sich folgender Mechanismus annehmen:

$$\mathrm{H^{\oplus}} + \mathrm{HOCl} \rightleftharpoons \mathrm{H\overset{\oplus}{O}Cl} \quad \text{(schnell)} \qquad (21.104)$$

$$\mathrm{H\overset{\oplus}{O}Cl} \rightleftharpoons \mathrm{Cl^{\oplus}} + \mathrm{H_2O} \quad \text{(langsam)} \qquad (21.105)$$

Dieser Mechanismus weist ein weiteres Mal deutlich auf die Rolle der Wasserstoffionen hin.
Die Menge Chlorkationen, die ein Hypochlorit- oder ein Chloraminprodukt abgeben

kann, wird durch den Aktivchlorgehalt ausgedrückt. Ein aktives Chloratom ist dadurch gekennzeichnet, daß es in der Lage ist, zwei Elektronen aufzunehmen.

$$Cl^{\oplus} + 2\,e^{\ominus} \rightleftharpoons Cl^{\ominus} \tag{21.106}$$

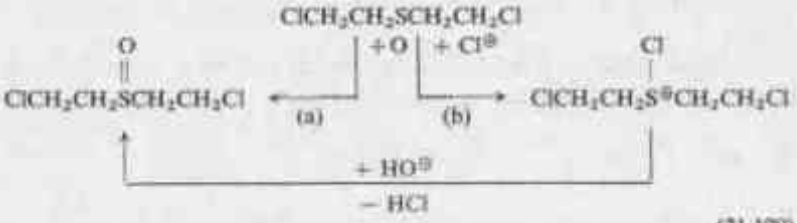
Elementares Chlor kann dagegen nur je Atom ein Elektron binden.

$$Cl_2 + 2\,e^{\ominus} \rightleftharpoons 2\,Cl^{\ominus} \tag{21.107}$$

Dennoch besteht zwischen den Verhaltensweisen des elementaren Chlors und der aktivchlorhaltigen Verbindungen eine gewisse Analogie. Sie ergibt sich daraus, daß viele Oxydationsprozesse und elektrophile Substitutionsreaktionen, an denen elementares Chlor beteiligt ist, erst mit Hilfe der Chlorkationen erklärbar sind. Die Chlorkationenbildung muß dabei im einfachsten Fall in folgender Weise angenommen werden:

$$Cl_2 \rightleftharpoons Cl^{\oplus} + Cl^{\ominus} \tag{21.108}$$

Man erkennt daran, daß die in der chemischen Praxis als Chlorierung bezeichneten Prozesse im Prinzip Reaktionen von Chlorkationen sind (ausgenommen ist hiervon die radikalische Chlorierung, die im Abschn. 21.3.4. behandelt wird). Es ist deshalb auch nicht verkehrt, die Oxydationsreaktionen der Hypochlorite zum Teil als Chlorierungen zu bezeichnen. Das gilt ganz eindeutig für Reaktionen, die unter Ersatz von Wasserstoff am Kohlenstoff ablaufen. Die Entgiftung von Yperit mit Kalziumhypochlorit kann als Beispiel für solche Reaktionen gelten (vgl. Band 1, S. 276). Dabei treten, besonders im wäßrigen Medium, auch Prozesse auf, die weniger eindeutig als Chlorierungen zu bezeichnen sind. So kann die Bildung von Bis-(2-chloräthyl)sulfon durch direkte Oxydation (über die Wirkung von aktivem Sauerstoff) erfolgen; sie ist im gleichen Maß aber auch über den Angriff des Chlorkations denkbar.



(21.109)

Berücksichtigt man, daß die hypochlorige Säure in Gegenwart oxydierbarer Verbindungen sehr leicht elementaren Sauerstoff abgibt,

$$HOCl \rightarrow HCl + O \tag{21.110}$$

so ist eine Reaktion nach (a) einzusehen. Das Vermögen, Sauerstoff abzugeben, wird durch anwesende Schwermetallkationen, besonders vom Co, Ni, Cu, Mn und Fe, und durch Lichteinwirkung gefördert.

Die guten Oxydationseigenschaften des Sauerstoffs im Stati nascendi sind bekannt.

Bis zum Erreichen der Edelgaskonfiguration kann er zwei Elektronen aufnehmen. Eine unmittelbare Oxydation des Sauerstoffs muß jedoch nicht immer von diesem Zustand ausgehen.
Bei den Reaktionen kann ebenfalls das Chlormonoxid, das Anhydrid der hypochlorigen Säure, eine Rolle spielen. Zwischen der hypochlorigen Säure, dem Chlormonoxid und Wasser besteht eine Gleichgewichtsbeziehung, die durch die Reaktion

$$Cl_2O + H_2O \rightleftharpoons 2\ HOCl \qquad (21.111)$$

gegeben und weitgehend nach rechts gerichtet ist. Dem Chlormonoxid wird eine höhere Oxydationskraft als der hypochlorigen Säure zugeschrieben. Die Tatsache, daß es in flüssiger Form allein durch Umgießen explosionsartig in die Elemente zerfällt, bestätigt diese Einstufung. Deshalb kann damit gerechnet werden, daß auch bei minimaler Rückreaktion das frei werdende Chlormonoxid bei der Entgiftungsreaktion ständig verbraucht wird und sich aus der hypochlorigen Säure laufend neu bildet.
Als Fazit aus den Betrachtungen zum Problem Oxydation oder Chlorierung läßt sich feststellen: Hypochlorite oxydieren die Kampfstoffe sowohl über das Chlorkation als auch durch unmittelbare Sauerstoffübertragung (direkte Oxydation). Der wichtigste Ausgangsstoff für die Herstellung von Hypochloriten ist das Chlor. Da Chlor auch für die feldmäßige Herstellung von Hypochloritlösungen Bedeutung haben kann, werden zunächst seine Eigenschaften kurz beschrieben.

21.3.1.1. Chlor

Chlor ist unter normalen Bedingungen ein grünlich aussehendes Gas. Es ist 2,5mal so schwer wie Luft, hat einen erstickenden Geruch und ist in kaltem Wasser beträchtlich löslich. Bei 20 °C lösen sich in 1 Raumteil Wasser etwa 2,3 Raumteile Chlor.
Verflüssigtes Chlor hat einen Siedepunkt von −34,05 °C. In Flaschen mit verflüssigtem Chlor treten in Abhängigkeit von der Temperatur etwa die folgenden Drücke auf:

−20	−10	0	+10	+20	+30 °C
1,8	2,7	3,7	5,1	6,8	9,0 at

Trockenes flüssiges Chlor greift Stahl nicht an. Feuchtes Chlor dagegen ist sehr aggressiv (Bildung von hypochloriger Säure!). Das Eindringen von Wasser in Chlorflaschen ist deshalb unbedingt zu vermeiden.

Die Ventile von Chlorflaschen lassen sich auf Grund der Korrosionswirkung oft nur schwer bewegen. Es ist untersagt, diese Ventile mit Gewalt oder unter Verwendung von Feuer zu öffnen. Kann ein Ventil auch nach Behandlung mit heißem Wasser nicht geöffnet werden, so ist die Flasche dem Füllwerk zurückzugeben.
Chlor wirkt sehr stark lungenschädigend. Vergiftungen treten bei 2 mg · m^{-3} auf, Konzentrationen von 19000 mg · min · m^{-3} sind tödlich.

21.3.1.2. Chlorkalk

Als Chlorkalk werden Produkte bezeichnet, die durch Einwirkung von Chlor auf gelöschten Kalk (Kalziumhydroxid) entstehen.

Zusammensetzung von Chlorkalk

Der wirksame Bestandteil des Chlorkalks ist Kalziumhypochlorit. Neben ihm ist mit einem mehr oder weniger hohen Anteil von nicht umgesetztem Kalziumhydroxid zu rechnen. Diese beiden Grundbestandteile kommen jedoch nur in geringem Maß in freier Form als selbständige Kristalle vor, sie bilden untereinander oder mit Kalziumchlorid sowie mit Wasser Doppel-, Tripel- und höhere Salze definierter Zusammensetzung und bestimmter Kristallform.

Die früher verbreitete Ansicht, im Chlorkalk würde eine Verbindung Cl—Ca—OCl vorliegen, ist falsch. Ebenso enthält Chlorkalk kein freies Kalziumchlorid, $CaCl_2$, sonst wären die hygroskopischen Eigenschaften stärker ausgeprägt. Diese sind vor allem auf das Produkt VI zurückzuführen (vgl. Tab. 21.29).

Die Zusammensetzungen der Chlorkalke sind von den Herstellungsverfahren abhängig. Allgemein enthalten sie Kalziumhypochlorit vorwiegend als III und IV. Ihr Aktivchlorgehalt liegt bei 30 bis 38%. Der Wassergehalt beträgt etwa 10%, meist als Kristallwasser. Je nach Verfahren und zusätzlicher Trocknung kann der Wassergehalt niedriger liegen. Für den militärischen Gebrauch benutzt man vorwiegend den sogenannten «tropenstabilisierten» Chlorkalk (Trockenchlorkalk, Bleichpulver) mit etwa 0,5% Wasser, erhältlich durch Vakuumtrocknung. Mit fallendem Wassergehalt nimmt in den Chlorkalken der Kalziumhydroxidgehalt zu. Er schwankt zwischen 16% und 26%. Weitere Bestandteile sind 2 bis 3% Kalziumchlorid als VI, 3 bis 4% $CaCO_3$ und etwa 1% oxidische Verunreinigungen (Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 u.a.).

Die Chlorkalke werden durch Überleiten von gasförmigem Chlor über gelöschten Kalk industriell hergestellt. Die komplizierten Zusammensetzungen (vgl. Tab. 21.29) deuten auf vielfältige Prozesse während der Herstellung hin.
Bis zum Erreichen von 28% aktivem Chlor im Reaktionsgemisch ist damit zu rechnen, daß vorrangig die folgende Reaktion abläuft:

$$5\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightarrow CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O + Ca(OCl)_2 \cdot 2\,Ca(OH)_2 + H_2O \qquad (21.112)$$

Bei der weiteren Chlorierung treten die Produkte IV und VI hinsichtlich der Chloraufnahme in Konkurrenz.

$$7\,Ca(OCl)_2 \cdot 2\,Ca(OH)_2 + 6\,Cl_2 \rightarrow 10\,Ca(OCl)_2 \cdot \tfrac{1}{2}\,Ca(OH)_2 + 3\,CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O + 2\,H_2O \qquad (21.113)$$

$$5\,CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O + 4\,Cl_2 \rightarrow 7\,CaCl_2 \cdot H_2O + 2\,Ca(OCl)_2 \cdot \tfrac{1}{2}\,Ca(OH)_2 + 2\,H_2O \qquad (21.114)$$

Tabelle 21.29 Bestandteile des Chlorkalks

	Bezeichnung	Formel	Kristallform
I	Neutrales Kalziumhypochlorit	$Ca(OCl)_2$	sehr feine, unregelmäßige Platten
II	Kalziumhypochloritdihydrat (verschiedentlich wird dafür das Trihydrat angegeben)	$Ca(OCl)_2 \cdot 2\,H_2O$ $Ca(OCl)_2 \cdot 3\,H_2O$	dünne tetragonale Platten
III	½-basisches Kalziumhypochlorit (verschiedentlich wird dafür ½-basisches Kalziumhypochlorit angegeben)	$3\,Ca(OCl)_2 \cdot 2\,Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$ $Ca(OCl)_2 \cdot \frac{1}{2}\,Ca(OH)_2$	spitze Stäbchen
IV	2-basisches Kalziumhypochlorit	$Ca(OCl)_2 \cdot 2\,Ca(OH)_2$	hexagonale Platten
V	4-basisches Kalziumhypochlorit	$Ca(OCl)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 4\,Ca(OH)_2 \cdot 24\,H_2O$	lange Nadeln
VI	1-basisches Kalziumchloridhydrat	$CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot H_2O$	feine Kristallmasse
VII	Kalziumhydroxid	$Ca(OH)_2$	hexagonale Platten

In erster Linie reagiert dabei IV, während VI nur langsam weiteres Chlor aufnimmt. Damit steht auch im Zusammenhang, daß technische Produkte kaum über einem Aktivchlorgehalt von 38% liegen.
Da im fertigen Chlorkalk kein freies Kalziumchlorid vorkommt, muß angenommen werden, daß sich aus dem $CaCl_2$ mit noch nicht umgesetztem $Ca(OH)_2$ das Produkt VI bildet, oder aber, daß durch weitere Wasseraufnahme (Reaktionswasser) höhere Hydratformen entstehen.

Chlorkalk ist ein weißes, nach Chlor riechendes Pulver mit einem Schüttgewicht von 0,6 bis 0,8 kp/l. Er ist in Wasser schlecht löslich. Beim Auflösen bildet sich ein Bodensatz, der hauptsächlich aus nichtchlorierten Produkten besteht, jedoch auch gewisse aktivchlorhaltige Anteile enthält. Erst nach längerem Verreiben mit Wasser sind diese Anteile in Lösung zu bringen. Auf diese Weise lassen sich Lösungen mit etwa 15% Aktivchlor herstellen. Chlorkalklösungen reagieren basisch.
Das Produkt ist relativ unbeständig. Bei 45°C hat es seinen gesamten Aktivchlorgehalt bereits nach 50 Tagen verloren. Liegt die Temperatur bei 22,5°C, so geht der Aktivchlorgehalt in der gleichen Zeit von 38% auf 36 bis 35% zurück. Diese Werte gelten bei vorschriftsmäßiger Verpackung. Nach 2 Jahren Lagerung ist Chlorkalk deshalb für Entgiftungszwecke praktisch nicht mehr verwendbar.
Der Aktivchlorabfall geht noch schneller vor sich, wenn Luftfeuchtigkeit, Kohlen-

dioxid der Luft oder Sonnenstrahlen auf das Produkt einwirken. Wasser führt zur Klumpenbildung. Das Kohlendioxid setzt hypochlorige Säure frei und ruft dadurch einen beschleunigten Aktivchlorabfall hervor.
Nachdem festgestellt wurde, daß der hohe Feuchtigkeitsgehalt die Stabilität von Chlorkalk negativ beeinflußt, hat es nicht an Versuchen gefehlt, ein durch Trocknen stabilisiertes Produkt herzustellen. Solche als Trockenchlorkalk bezeichneten Produkte lassen sich jahrelang lagern. Sie sind jedoch weniger reaktionsfähig als die normalen Chlorkalksorten. Durch den geringen Wassergehalt greift stabilisierter Chlorkalk Metalle kaum an. Von dem normalen Produkt geht dagegen eine erhebliche Korrosionswirkung aus.
Beim Umgang mit Chlorkalk sind besonders empfindliche Körperstellen wie Augen und Schleimhäute unbedingt zu schützen. Da auch Textilien stark angegriffen werden, ist bei Arbeiten mit Chlorkalk die Schutzbekleidung zu tragen.

Chlorkalk wird in Holzfässern oder lackierten Metalltrommeln gelagert. Die Fässer sind innen mit paraffingetränktem Papier ausgelegt. Die Lagerung soll in geschlossenen, dunklen, gut lüftbaren Räumen erfolgen, in denen die Temperatur 25 °C und die Luftfeuchtigkeit 20 g/m³ nicht überschreiten. Sprengstoffe, feuergefährliche Stoffe, empfindliche Metallgegenstände, Druckgasflaschen und Lebensmittel dürfen nicht im gleichen Raum mit Chlorkalk gelagert werden.

Chlorkalk mit einem Aktivchlorgehalt unter 30 bis 10% ist zur Entgiftung nur noch als Suspension im Verhältnis 1 : 2 Teile Wasser brauchbar. Mit einem Gehalt unter 10% ist er unbrauchbar.

21.3.1.3. Kalziumhypochlorit

Die dem Chlorkalk anhaftenden Nachteile führten frühzeitig zu Untersuchungen über Möglichkeiten, hochaktive, lagerbeständige und wenig korrodierend wirkende Produkte zu erzeugen.

Schon 1875 war durch Auslaugen von Chlorkalk und anschließendes Aufarbeiten der Lösung Kalziumhypochlorit im Labormaßstab gewonnen worden. In Deutschland begann sich die chemische Industrie 1906 für Kalziumhypochlorit zu interessieren. In einem Bitterfelder Zweigbetrieb der Chemischen Fabrik Grießheim-Elektron liefen nach dem Abschluß der Laborarbeiten 1920 die technischen Versuche an, neutrales, wasserfreies Kalziumhypochlorit zu erzeugen.
Gleichzeitig wurde in Grießheim an der Gewinnung des 2-basischen Produkts (vgl. Tab. 21.29, IV) gearbeitet. In beiden Betrieben chlorierte man, im Gegensatz zur Chlorkalkgewinnung, das Kalziumhydroxid in wäßriger Phase. Die Produkte kamen gleichzeitig auf den Markt. Das 2-basische (IV), als «Basogrelit» bezeichnet, mit einem Aktivchlorgehalt von 42% konnte sich gegenüber dem Chlorkalk nicht durchsetzen, denn bei nur 5% mehr Aktivchlor lag es im Preis fast doppelt so hoch.

Das «Perchloron», wie man das neutrale Produkt bezeichnete, wurde dagegen für die IG-Farben, die den Betrieb übernommen hatten, zu einem einträglichen Exportgeschäft. Es wies 70 bis 80% Aktivchlor auf und wurde besonders für die Wasserentkeimung und als Bleichmittel eingesetzt.
Auch andere Konzerne interessierten sich für das Kalziumhypochloritgeschäft. In den USA lief die Produktion des «High Test Hypochlorit» (HTH) an, in England kam das «Maxochlor» heraus, und in Japan wurden durch Aufarbeiten von Chlorkalklösungen «Parchlorine», «Antipul» und «Nipolit» erzeugt.

Diese Produkte haben einen Aktivchlorgehalt von 60 bis 80%, vorwiegend jedoch über 70%. Da ein Hypochlorition dem Oxydationswert von zwei Chloratomen entspricht (Cl^+ kann zwei Elektronen aufnehmen, Cl nur ein Elektron), ist mit dem Aktivchlorgehalt auch der Gehalt des Produkts an $Ca(OCl)_2$ definiert. Kalziumhypochlorit hat die Molmasse 142,99. Der äquivalenten Chlormenge (4 Cl) entspricht eine Molmasse von 141, 83. Daraus geht hervor, daß ohne Umrechnung der ungefähre Kalziumhypochloritgehalt unmittelbar aus dem Aktivchlorgehalt entnommen werden kann. Neben dem Gehalt an $Ca(ClO)_2$ ist mit etwa 10 bis 20% nicht umgesetztem Hydroxid, 5 bis 10% Kalziumchlorid und bis zu 1% Wasser in den verschiedenen Produkten zu rechnen.
Aus dieser Übersicht geht hervor, daß in den Produkten nicht nur neutrales Kalziumhypochlorit (I) vorliegt, sondern außerdem mehr oder weniger hohe Anteile von 2- oder $\frac{3}{2}$-basischen Salzen (IV und III), in denen das nicht umgesetzte Hydroxid enthalten ist.
Auch Erzeugnisse, die vorwiegend IV oder III enthalten, können als Kalziumhypochlorit bezeichnet werden.
Der bekannte Chlorkalk DS entspricht IV, und das als Chlorkalk DTS-GK bezeichnete Produkt entspricht III. Chlorkalk DS hat etwa 40% Aktivchlor, während Chlorkalk DTS-GK einen Aktivchlorgehalt von mindestens 52% aufweist.

Der Aktivchlorgehalt der verschiedenen Produkte hat entscheidenden Einfluß auf die Rentabilität des Transports im Verhältnis zu anderen Chlorträgern. Ein Vergleich zwischen Chlorkalk, Kalziumhypochlorit und flüssigem Chlor geht aus Tabelle 21.30 hervor.

Tabelle 21.30

Produkt	Bruttogewicht in Mp	äquivalente Menge Aktivchlor in Mp
Chlorkalk	3,5	1
hochprozentiges Kalziumhypochlorit	1,9	1
flüssiges Chlor in Stahlflaschen	2,0	1

Hergestellt wird Kalziumhypochlorit durch Einleiten von flüssigem Chlor in einen Brei von Kalziumhydroxid nach

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightarrow Ca(OCl)_2 + 2\,CaCl_2 + 2\,H_2O \qquad (21.115)$$

Aus Tabelle 21.29 ist bekannt, daß die entstehenden Verbindungen mit dem noch nicht umgesetzten Hydroxid die Salze III, IV und VI bilden können (V spielt eine untergeordnete Rolle). Da das Salz IV am schwersten löslich ist, fällt es als erstes aus der Lösung aus (unterhalb von 35 °C ist mit dem Ausfallen von VI zu rechnen).

Wird an dieser Stelle die Chlorierung eingestellt und filtriert, so erhält man ein 2-basisches Kalziumhypochlorit (Basogrelit oder Chlorkalk DS). Soll jedoch ein höherchloriertes Produkt erzielt werden, so ist weiter Chlor einzuleiten. Der Niederschlag geht wieder in Lösung (wird von Anfang an bei 50 °C gearbeitet, so entsteht er gar nicht erst). Nach dem Einleiten der dem Produkt III entsprechenden Chlormenge scheiden sich Kristalle von III ab. Diese gehen beim weiteren Chlorieren ebenfalls in Lösung. Ein Hydroxidgehalt von etwa 0,5% muß in der Lauge verbleiben, da sonst freie unterchlorige Säure entsteht, die das Produkt zum Chlorat oxydiert.

Beim Abkühlen scheidet sich das neutrale Hypochlorit ab. Es ist sehr schwer filtrierbar und läßt sich nur in speziellen Hochdruckfilterpressen von der Mutterlauge abtrennen. Der Filterkuchen wird zerkleinert, vorgetrocknet und zum Schluß im Vakuum getrocknet.

Allgemein sind die Verfahren zur Herstellung von Kalziumhypochlorit relativ kompliziert. Es gilt gleichbleibend gute Rohstoffe einzusetzen, sehr beständige Werkstoffe zu verwenden, den Chlorierungsgrad genau zu verfolgen und im Interesse der Sicherheit die Trockentemperaturen exakt einzuhalten.

Kalziumhypochlorite sind weiße, pulverförmige oder körnige Salze mit Chlorgeruch. Das Schüttgewicht des 70%igen Kalziumhypochlorits beträgt etwa 0,9 kp/l. Die $\frac{2}{3}$-basischen sowie die neutralen Produkte lösen sich gut in Wasser. Chlorkalk DTS-GK hinterläßt einen unlöslichen Rest von 10 bis 15%, während ein 70%iges Produkt etwa 6% unlösliche oder schwerlösliche Bestandteile aufweist (bezogen auf den Feststoff), wenn eine 10%ige Lösung hergestellt wird. Bei 70% Aktivchlor in der Trockensubstanz und 20 °C hat die 10%ige Kalziumhypochloritlösung einen Aktivchlorgehalt von etwa 6,5%.

2-basisches Kalziumhypochlorit löst sich in Wasser sogar noch etwas schlechter als Chlorkalk. Der Rückstand beträgt etwa 20 bis 25% der eingesetzten Menge. Die Beständigkeit der einzelnen Produkte ist ebenfalls entscheidend von der jeweiligen Zusammensetzung abhängig. Das 2-basische Kalziumhypochlorit ist wesentlich besser lagerfähig als Chlorkalk. Auch Chlorkalk DTS-GK verliert bei richtiger Aufbewahrung in 3 Jahren nicht mehr als 8% Aktivchlor. Für 70%ige Produkte wird sogar eine Lagerfähigkeit von 10 Jahren angegeben. Sie sind jedoch gegen Feuchtigkeit empfindlich.

Problematisch ist das Verhalten des hochprozentigen Kalziumhypochlorits bei erhöhten Temperaturen. Es wird entscheidend vom Feuchtigkeitsgehalt und von der Verpackungsgröße beeinflußt. Bei einem Wassergehalt über 2% neigt 70%iges Hypochlorit zum Zerfall. Durch Zusatz von Kalziumoxid (etwa 2%) kann jedoch die Empfindlichkeit gegen die Feuchtigkeit erheblich herabgesetzt werden.

Versuche mit Perchloron ergaben, daß 50-kg-Trommeln mit 1,5% Wassergehalt bei etwa 85°C «hochgehen». Das Material zersetzt sich stürmisch, so daß die Trommel auseinanderplatzt. Bei einem Wassergehalt von 2% trat diese Erscheinung früher ein. Büchsen mit 1 kg Inhalt hielten dagegen Temperaturen von 110 bis 120°C aus.
Entscheidend für diese Unterschiede scheint die Bildung von Chlormonoxid zu sein. Beim Zerfall des Oxids wird Wärme frei, die an die Umgebung abgegeben wird. Bei kleineren Behältern ist dieser Wärmeausgleich leichter möglich. Im größeren entsteht durch die Reaktionswärme eine zusätzliche Temperaturerhöhung, die letztlich zur Zersetzung des gesamten Inhalts führt.
Mit organischen Verunreinigungen wie Sägemehl, Öl, Dieselkraftstoff oder Vergaserkraftstoff geht 70%iges Hypochlorit bei normaler Temperatur noch keine gefährliche Reaktion ein. Bei erhöhter Temperatur erfolgt jedoch unter Flammenbildung ein heftiges Verpuffen.
Wenn Kalziumhypochloritlösungen mit Hilfe von Methanol vor dem Gefrieren geschützt werden sollen, ist so vorzugehen, daß zunächst das der Temperatur entsprechende Methanol-Wasser-Gemisch hergestellt wird. Erst dann kann das Hypochlorit gelöst werden.
Geht man umgekehrt vor und setzt das Methanol der fertigen Hypochloritlösung zu, so findet eine Temperaturerhöhung um etwa 10°C (bei 30% Methanol) statt.
Bei nicht genügend tiefen Anfangstemperaturen kann diese Erwärmung zum Zersetzen der Lösung unter Gasentwicklung führen. In Gefrierpunktnähe sinkt der Aktivchlorgehalt der 30% Methanol enthaltenden Lösung im Verlauf von 24 h nicht wesentlich ab. Nach dieser Zeit beginnt jedoch der Zersetzungsprozeß. Innerhalb von insgesamt 48 h geht der Aktivchlorgehalt von 6,5 auf 0,2% zurück.

Die beschriebenen Eigenschaften des Kalziumhypochlorits stellen an die Verpackung ganz bestimmte Anforderungen. Es kommt vor allem darauf an, die Luftfeuchtigkeit fernzuhalten. Das Produkt wird deshalb meist in Blechtrommeln mit verschraubtem oder anderweitig abgedichtetem Deckel geliefert. Die Trommeln sind entweder verzinkt oder mit Bitumen gestrichen. Als Verpackungsgröße ist die 50-kg-Trommel üblich.
Für die Lagerung von Kalziumhypochlorit müssen die bereits beim Chlorkalk genannten Bedingungen streng eingehalten werden. Es ist besonders zu berücksichtigen, daß die Zersetzungstemperatur von Kalziumhypochlorit durch Feuchtigkeit auf 50°C und durch organische Verunreinigungen auf noch tiefere Werte absinken kann.

21.3.1.4. Natriumhypochlorit

Natriumhypochlorit, NaOCl, ist wesentlich unbeständiger als Kalziumhypochlorit. Aus wäßrigen Lösungen kristallisiert es in Form dünner Nadeln aus, die etwa 6 mol Wasser je 1 mol NaOCl enthalten.
Auf Grund des hohen Wassergehalts schmelzen die Kristalle bereits bei 20°C. Durch einen trockenen Luftstrom kann das Salz entwässert werden und weist dann eine ähn-

liche Beständigkeit wie Chlorkalk auf, ist jedoch weitaus temperaturempfindlicher. So zersetzt sich das Monohydrat $NaOCl \cdot H_2O$ bereits bei 70 °C explosionsartig. Die trockenen Produkte schmelzen bei 45 °C und enthalten etwa 40 bis 60% Aktivchlor.

Für die Herstellung fester Natriumhypochloritprodukte liegt eine Vielzahl von Patenten vor. Einige Verfahren sehen die Behandlung von festem Ätznatron (evtl. unter Zusatz von wasserfreier Soda) mit Chlor vor. Die Stabilität des Produkts soll durch Zugabe von Trinatriumphosphat, Wasserglas oder Seifen erreicht werden. Auch der Umweg über Lösungen von unterchloriger Säure in Tetrachlormethan oder über tertiäre Alkylhypochlorite wird vorgeschlagen.

Wegen der geringen Beständigkeit haben feste Alkalihypochlorite bisher keine technische Bedeutung erlangt.

Lediglich als Bestandteil von bleichenden Grobwaschmitteln und desinfizierenden Industriereinigern findet Natriumhypochlorit in fester Form umfangreiche praktische Verwendung. Solche Produkte haben einen Aktivchlorgehalt von etwa 3%, der innerhalb eines Jahres auf etwa 1,5% zurückgeht. Wesentlich größere Bedeutung als festes Natriumhypochlorit haben für die industrielle Praxis die Natriumhypochloritlösungen. Sie werden als Bleichlaugen sehr vielfältig verwendet und bieten gegenüber dem Kalziumhypochlorit die Vorteile der einfachen Herstellung und Handhabung sowie ausgezeichneter Reinheit.

Natriumhypochloritlauge

Natriumhypochloritlaugen sind Bleichlaugen, die meistens durch Reaktion von Chlor mit Natronlauge hergestellt werden.

$$2\,NaOH + Cl_2 \rightarrow NaOCl + NaCl + H_2O \qquad (21.116)$$

Versandfähige Laugen enthalten bis 13% aktives Chlor und 0,25 bis 0,35% freies Alkali, d.h. also 2,5 bis 3,5 g NaOH je Liter. Wird an Stelle von Natronlauge Sodalösung eingesetzt, so entsteht hypochlorige Säure.

$$Na_2CO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow NaCl + NaHCO_3 + HOCl \qquad (21.117)$$

In Gemischen von Natronlauge und Sodalösung reagiert zunächst das Hydroxid und anschließend das Karbonat mit dem Chlor.
Haltbarkeit und Oxydationswirkung der Lauge wird durch den Gehalt an freiem Alkali bzw. durch den pH-Wert und durch die Temperatur bestimmt.
Die Angaben der Tabelle 21.31 zeigen, daß die Beständigkeit des Hypochlorits, solange die pH-Werte im alkalischen Bereich liegen, in erster Linie durch die Temperatur bestimmt wird (auch ohne Alkaliüberschuß ist eine NaOCl-Lösung alkalisch).
Die Werte weisen ferner darauf hin, daß ein steigender Aktivchlorgehalt die Sauerstoffabgabe des Hypochlorits begünstigt.

$$2\,NaClO \rightarrow 2\,NaCl + O_2 \qquad (21.118)$$

Die Unbeständigkeit der freien hypochlorigen Säure wurde bereits im Abschn. 21.1.3. erläutert.

Tabelle 21.31 Aktivchlorabfälle von Natriumhypochloritlösungen in Abhängigkeit vom Alkaligehalt und von der Temperatur

freies NaOH in g	Zeit	Temperatur	Aktivchlor in g	Chloridchlor in g	Anteile an Aktivchlorverlust	
					Chloratbildung in %	Sauerstoffentwicklung in %
–	0	Zimmertemperatur	5,0	0,0		
–	4 Wochen	18 °C	4,15	0,71	14,2	2,8
–	0	Zimmertemperatur	4,90	0,03		
–	1 Stunde	50 °C	4,67	0,19	3,3	1,4
–	0	Zimmertemperatur	4,60	0,26		
–	1 Stunde	90 °C	2,61	2,09	39,8	3,7
4,6	0	Zimmertemperatur	4,85	0,03		
4,6	2 Wochen	Zimmertemperatur	4,25	0,31	6,1	1,5
4,6	0	Zimmertemperatur	4,85	0,03		
4,6	1 Stunde	90 °C	1,93	2,30	50	7,6
10	0	Zimmertemperatur	3,71	0,13		
	2 Stunden	90 °C	–	–	57,2	19,7

Das Verhältnis zwischen Hypochloritionen und freier Säure ist pH-abhängig und wird durch die Beziehung

$$[ClO^{\ominus}] = \frac{K_s [Cl_2]}{[H^{\oplus}] + K_s} \qquad (21.119)$$

bestimmt, in der K_s die Dissoziationskonstante von HOCl ($3{,}2 \cdot 10^{-8}$ bei 25 °C) ist. In einer 1,41 M NaOCl-Lösung sind enthalten (vgl. auch Tab. 21.10, 21.11 und Bild 21.5):

pH:	11	10	9	8	7	6
$[OCl^{\ominus}]$:	1,41	1,407	1,375	1,13	0,403	0,054

Auf Grund dieser Werte kann man annehmen, daß das Hypochlorit in Lösungen mit einem pH-Wert unter 11 bereits der Disproportionierung unterliegt. Aus der Tatsache, daß Chlor mit Wasser zu hypochloriger Säure und Salzsäure reagiert, ergeben sich

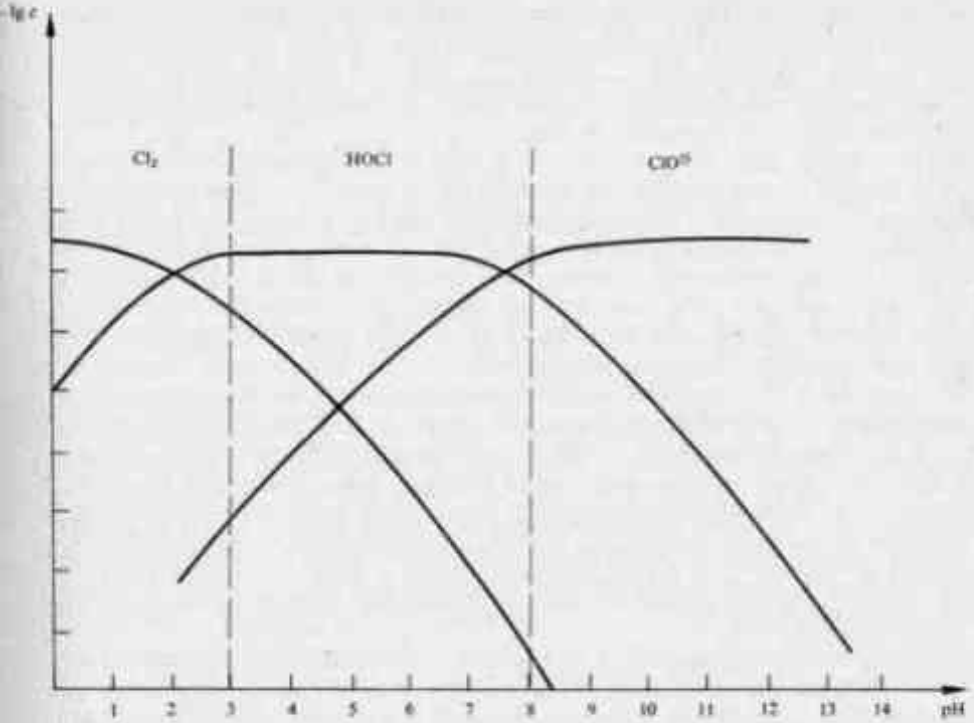


Bild 21.5 Die Konzentrationsverhältnisse von Cl_2, HOCl und Hypochloritionen in Abhängigkeit vom pH-Wert in wäßrigen Hypochloritlösungen

beim Herstellen von Natriumhypochloritlösungen pH-Werte kleiner als 11, wenn der Alkaliüberschuß weitgehend durch Hypochloritbildung verbraucht ist.

Ausgehend von den beschriebenen Verhältnissen, muß bei der Herstellung von Natriumhypochloritlösungen im Interesse einer hohen Hypochloritausbeute und einer guten Lagerbeständigkeit der resultierenden Lösung folgendes beachtet werden:

- Die Temperatur der Natronlauge, in die das Chlor eingeleitet wird, soll etwa bei 25 °C gehalten werden und darf 40 °C nicht übersteigen.
- Lokale Chlor- oder Hypochloritanreicherung in der Lösung ist zu vermeiden (z. B. durch Rühren).
- Das Verhältnis von Chlor zu Natronlauge soll so gewählt werden, daß ein Alkaliüberschuß von 0,25% gewährleistet ist.

Die nach diesen Prinzipien hergestellten Bleichlaugen lassen sich mehrere Monate lagern.

Natriumhypochloritlaugen können, wenn geeignete Spezialeinrichtungen an Entgiftungsfahrzeugen bestehen, auch feldmäßig hergestellt werden. Eine solche Möglichkeit wirkt sich

besonders günstig auf das Transportproblem aus, denn für eine Füllung eines Entgiftungsfahrzeugs mit rund 2500 l 1%iger Hypochloritlösung wären lediglich zwei Stahlflaschen mit je 12,5 kg flüssigem Chlor und 50 kg Ätznatron mitzuführen. Die resultierende Entgiftungsflüssigkeit wiese einen Alkaliüberschuß von etwa 9 g NaOH/l auf. Ihre Korrosionswirkung läge demgemäß noch in erträglichen Grenzen.
Für die eventuelle Herstellung der Lösung unter feldmäßigen Bedingungen müssen selbstverständlich die bereits geschilderten Forderungen möglichst genau eingehalten werden. Durch genügendes Umwälzen der Natronlauge sowie durch richtige Chlordosierung ist das auch weitgehend erreichbar. Lediglich die Temperatur läßt sich nicht regulieren. Bei den hier zur Debatte stehenden Konzentrationen hat das jedoch unter der Voraussetzung, daß ein ständiges Umwälzen erreicht wird, keinen Einfluß auf den Reaktionsablauf. Ausgehend von der Reaktionswärme (25,31 kcal je Formelumsatz) ergibt sich, daß die Temperatur der Lösung während der Reaktion um etwa 4 K zunehmen kann.
Die so erhaltenen Lösungen haben wie auch die Bleichlaugen auf Grund des hohen Alkaliüberschusses nur eine relativ geringe Oxydationskraft. Da es jedoch darauf ankommt, Bleichlaugen in der Industrie oft über längere Zeit aufzubewahren, und auch mit der Notwendigkeit gerechnet werden muß, Entgiftungsflüssigkeiten schon einige Stunden vor dem Einsatz herzustellen, ist aus Gründen der Korrosionswirkung und der Beständigkeit eine Verringerung des Alkaliüberschusses nicht vertretbar. Es empfiehlt sich, den Alkaliüberschuß erst unmittelbar vor oder bei der Anwendung um den notwendigen Betrag zu vermindern. Diese Praxis ist in der Industrie üblich und kommt in abgewandelter Form auch für feldmäßige Belange in Frage (vgl. Abschn. 21.3.1.5.).
Sollte die Entgiftungsflüssigkeit durch Methanolzusatz vor dem Gefrieren geschützt werden, so darf der Zusatz erst nach dem Einleiten des Chlors erfolgen. Anderenfalls könnte ein erheblicher Teil des Chlors durch Reaktionen mit dem Methanol (Formaldehydbildung) unwirksam werden. Die Wassermenge ist vorher entsprechend geringer zu wählen.
Methanolhaltige Natriumhypochloritlösungen sind, wenn ein genügender Alkaliüberschuß vorliegt, ähnlich haltbar wie entsprechende Kalziumhypochloritlösungen.

21.3.1.5. Entgiftung mit Hypochloriten

Auf die Katalyse der hydrolytischen Zersetzung von Kampfstoffen wurde bereits im Abschn. 21.1.3. eingegangen. Die pH-Wert-Abhängigkeit des Oxydationspotentials wird im Abschn. 21.3. erläutert. Es bedarf deshalb hier keiner weiteren Erklärung, daß für den Einsatz der Hypochlorite als Universalentgiftungsmittel einerseits ein gewisser Alkaligehalt notwendig ist, der jedoch andererseits nicht zu hoch sein darf, da sonst die Oxydationswirkung der Lösung zu schwach ist. Durch die einzelnen Produkte wird diese Forderung sehr unterschiedlich erfüllt.
Für Chlorkalk und Kalziumhypochlorit läßt sich allgemein feststellen, daß die Oxydationswirkung ihrer Lösungen und Aufschlämmungen um so geringer ist, je tiefer der Aktivchlorgehalt des Feststoffs liegt. Das ergibt sich, weil ein geringer Aktivchlorgehalt immer mit einem hohen Anteil nicht umgesetzten Kalziumhydroxids verbunden ist, das den pH-Wert heraufsetzt.

Chlorkalkaufschlämmungen müssen deshalb mit hohen Konzentrationen angewandt werden. Üblich sind Verhältnisse von 1 Teil Trockensubstanz und 1 Teil oder 2 Teilen Wasser. Um das Absetzen des Feststoffanteils zu verhindern, können verschiedene Zusätze verwendet werden.

Die USA-Streitkräfte verwenden zur Stabilisierung ein «Antisetzmittel», ein weißes Pulver aus 46,5% Zitronensäureanhydrid, 50,5% Natriumtripolyphosphaten und 3% ungelöschtem Kalk, von dem 1% (auf die eingesetzte Menge Trockenchlorkalk bezogen) zugesetzt wird. Auch Natrium- oder Kaliumsilikatlösungen (sog. Wasserglas) können das Absetzen verhindern.

Gewöhnlicher Chlorkalk ist kein ideales Entgiftungsmittel. Er ist mit Entgiftungsgeräten schlecht anwendbar und muß mit Wasser etwa im Verhältnis 1 : 1,5 bis 2 zur Anwendung kommen. Versorgungsgemäß ist das unvertretbar.
Die Verwendung des Chlorkalks als Streusubstanz zur Entgiftung von Gelände, Straßen und anderen Flächen entspricht nicht mehr modernen Anforderungen. Bei den erforderlichen Verbrauchsnormen von 0,5 $kg \cdot m^{-2}$ für Yperit und von 1 $kg \cdot m^{-2}$ bei VX ist der materielle Aufwand bei großen Flächen zu hoch. Außerdem entgiftet trockner Chlorkalk Sarin und ähnliche Kampfstoffe nicht. Voraussetzung für eine Reaktion ist ein gewisser Feuchtegehalt oder eine anschließende Behandlung mit Wasser. Um die Streufähigkeit zu verbessern, sieht man in der USA-Armee vor, den trocknen Chlorkalk im Verhältnis 2 : 3 mit trocknem Sand, Erde, Asche oder anderen Materialien zu vermengen. Trockner Chlorkalk reagiert heftig, unter Umständen mit Yperit unter Flammbildung.

Von den IG-Farben wurde während des zweiten Weltkriegs auf der Basis von Kalziumhypochlorit ein Produkt hergestellt, das 42 bis 45% Aktivchlor, 28 bis 30% CaO und 6 bis 9% Wasser enthielt.
Es wurde als «Losantin 12» bezeichnet und war dazu geeignet, Yperit ohne Flammenerscheinung zu entgiften. In Tablettenform wurde es auch als Mittel für die Entgiftung der Haut und der persönlichen Ausrüstung ausgegeben. Gegenüber Chlorkalk wies es vor allem den Vorteil einer wesentlich verbesserten Lagerbeständigkeit (etwa 5 Jahre) auf.

Andere Kalziumhypochloritprodukte eignen sich weniger zum Einsatz als Trockensubstanz, denn zunächst ist ein Anfeuchten erforderlich, und danach läuft, besonders bei den hochprozentigen Sorten, die Reaktion zu heftig ab.
Mit Produkten auf der Basis von 2-basischem Hypochlorit reagiert Yperit auch nach dem Anfeuchten nur relativ langsam.
Aus all den genannten Gründen ist es nicht verwunderlich, wenn unter modernen Bedingungen lediglich den Lösungen der neutralen hochprozentigen Kalziumhypochloritprodukte und Natriumhypochloritlösungen Bedeutung beizumessen ist.
Beide sind zur universellen Entgiftung geeignet. Das ist besonders deshalb wichtig, weil die Kampfstoffe des Sarintyps von den V-Kampfstoffen mit Hilfe des allgemein üblichen biochemischen Nachweises nicht ohne weiteres unterschieden werden können.

Grenzen bei der Entgiftung von Yperit und V-Kampfstoffen setzt lediglich der Alkaligehalt der jeweiligen Lösungen. So weist Kalziumhypochloritlösung meist einen pH-Wert von 12,5 auf. Bei diesem pH-Wert haben die Hypochlorite eine ungünstige Entgiftungswirkung. Die Oxydationswirkung von Kalziumhypochloritlösungen ist bei Temperaturen unter 5 °C deshalb für ausreichende Entgiftungsgeschwindigkeiten nicht geeignet. Bei tieferen Außentemperaturen ist ein Erwärmen der Lösung (z. B. durch Reaktion mit amalganierter Aluminiumfolie) oder die Verringerung des pH-Wertes unumgänglich. Wird die Entgiftungsflüssigkeit mit Hilfe von Auspuffgasen versprüht, so sind beide Effekte erreichbar, denn neben der Erwärmung können die Auspuffgase durch ihren Kohlendioxidgehalt eine erhebliche pH-Wert-Verminderung bewirken.

Die durch die Verbrennung von 10 bis 20 g Kraftstoff erzeugte Kohlendioxidmenge reicht beispielsweise aus, um in 1 l 10%iger Kalziumhypochloritlösung die gesamte hypochlorige Säure freizusetzen.

$$Ca(OCl)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2\,HOCl \qquad (21.120)$$

Bei einem pH-Wert von 8,5 ist die Lösung bereits so reaktionsfähig, daß Yperit und V-Kampfstoffe selbst unter 0 °C schnell entgiftet werden. Auch für die Hydrolyse der Kampfstoffe des Sarintyps garantiert dieser pH-Wert eine ausreichende Entgiftungsgeschwindigkeit.

Da in den Auspuffgasen beträchtliche Mengen Kohlenmonoxid enthalten sind, ist bei dem beschriebenen Verfahren mit einem gewissen Abfall der Aktivchlorkonzentration zu rechnen. Beträgt die Ausgangskonzentration 2%, so kann eine Verminderung auf etwa 1% Aktivchlor eintreten.

Bei der Herstellung von Universalentgiftungsflüssigkeit auf der Basis von Natriumhypochlorit kommt es ebenfalls darauf an, diesen optimalen pH-Wert zu erreichen. Für eine Natriumhypochloritlösung mit einem Gehalt von 1% Aktivchlor ergibt sich daraus die Forderung, den Gehalt an freiem Alkali auf 1 g NaOH je Liter der Lösung einzustellen. Eine Entgiftungsflüssigkeit dieser Zusammensetzung hat eine ausgezeichnete Entgiftungswirkung gegenüber allen wichtigen Kampfstoffen.

Der mit den Hypochloritlösungen erreichbare Entgiftungseffekt läßt sich durch Zusatz synthetischer oberflächenaktiver Substanzen weiter verbessern. Voraussetzung ist jedoch, daß diese Substanzen keinem oxydativen Angriff unterliegen. Sekundäre Alkylsulfonate (Mersolat) sowie die Alkyl-Arylsulfonate und die Alkylsulfate werden dieser Forderung weitgehend gerecht. Zusätze von etwa 0,3% sind ausreichend, um die Entgiftung wirksam durch den Waschprozeß zu unterstützen. Als Anwendungsnorm für Hypochloritlösungen gilt etwa der Wert von 1 bis 3 $l \cdot m^{-2}$. Für Stickstoffyperit ist mit etwa 1,5 bis 4 $l \cdot m^{-2}$ zu rechnen. Soll Yperit mit einer 1%igen Natriumhypochloritlösung entgiftet werden, so sind ebenfalls 2 $l \cdot m^{-2}$ anzuwenden. Die Hypochloritlösungen eignen sich nicht nur zur Entgiftung, sondern sie können auch zur Entseuchung eingesetzt werden. Auch hierbei gilt die Anwendungsnorm von 1 bis 2 $l \cdot m^{-2}$.

Außerdem sind die Hypochlorite zur Entseuchung und Entgiftung von Wasser geeignet. Für Kalziumhypochlorit gilt, daß mit einer Menge von etwa 50 mg/l Wasser eine gute universelle Wirkung erreichbar ist. Die Entfernung des überschüssigen Hypochlorits kann durch Thiosulfat und Filtration erfolgen.
Auf Grund der Korrosionswirkung der Hypochlorite sind alle Gegenstände, besonders Metallflächen, die mit ihnen in Berührung gekommen sind, gründlich mit Wasser nachzubehandeln und nach dem Trocknen mit den üblichen Mitteln zu pflegen.
Abschließend sei zu den Hypochloriten bemerkt, daß diese Produkte alle eine mehr oder weniger starke ätzende Wirkung auf die Haut (besonders auf die Schleimhäute) und auf die Bekleidung ausüben.

Beim Umfüllen fester Hypochlorite, beim Herstellen der Entgiftungsflüssigkeiten und beim Umgang mit diesen ist deshalb immer die vollständige Schutzausrüstung zu tragen. Besondere Vorsicht ist bei einer Herstellung von Natriumhypochlorit aus Chlor und Natronlauge geboten. Der Standort ist stets so zu wählen, daß durch einen eventuellen Chlorausbruch keine Gefährdung von Menschen oder Tieren möglich ist.

21.3.2. Chlorite

Von den Chloriten hat das Natriumchlorit, $NaClO_2$, zunehmende Bedeutung erlangt.

Es ist ebenso wie die Hypochlorite zum Bleichen in der Textil- und Zellstoffindustrie geeignet. Dem höheren Preis steht dabei der Vorteil der verschiedensten Variationsmöglichkeiten bei der Anwendung gegenüber. Das in den USA als Textone bezeichnete Salz kommt entweder wasserfrei oder als Trihydrat in den Handel. Seine Herstellung erfolgt aus Chlordioxid, das beispielsweise aus Chloraten gewonnen werden kann.

Als Universalentgiftungsmittel hat Natriumchlorit keine Bedeutung. Es ist nicht in der Lage, die Hydrolyse der Kampfstoffe des Sarintyps zu beschleunigen. Yperit wird von den Chloritlösungen erst im sauren Medium angegriffen. Da eine Lösung von 5 g $NaClO_2 \cdot 3H_2O$ in 100 ml Wasser einen pH-Wert von 9,8 aufweist, wird klar, daß hier die gleichen Probleme bestehen wie etwa bei den Hypochloriten, jedoch mit dem Unterschied, daß der pH-Wert sogar bis in den sauren Bereich verschoben werden muß, um eine gute Wirkung zu erreichen. Die folgenden Oxydationspotentiale zeigen das anschaulich:

		E in V
$NaClO_2$	(pH 4 ... 9)	0,79 ... 0,66
NaOCl	(pH 7 ... 10)	1,2 ... 0,9

Die Entgiftungswirkung der Chlorite im sauren Bereich muß hauptsächlich auf das Freiwerden von Chlordioxid zurückgeführt werden.

$$5\,HClO_2 \rightarrow 4\,ClO_2 + 4\,HCl + 2\,H_2O \qquad (21.121)$$

Da Chlordioxid in den letzten Jahren verstärkt bei der Wasserreinigung Verwendung findet und in diesem Zusammenhang für die Entgiftung von Wasser besonders interessant ist, soll es im folgenden etwas näher beschrieben werden.

Chlordioxid

Chlordioxid ist ein gelbgrünes Gas mit einem eigentümlichen, erstickenden Geruch. Es läßt sich leicht verflüssigen. Die rote Flüssigkeit siedet bei −11 °C. Bei +4 °C lösen sich in Wasser 20 Volumenteile Chlordioxid.
Da Chlordioxid sowohl als konzentriertes Gas wie auch in flüssiger Form explosiv ist, läßt es sich nicht in Flaschen transportieren. Es muß deshalb jeweils erst am Ort seiner Verwendung hergestellt werden.
Dafür kommen z. B. folgende Prozesse in Frage:

$$2\,KClO_3 + H_2SO_4 + SO_2 \rightarrow 2\,ClO_2 + 2\,KHSO_4 \qquad (21.122)$$

$$K_2S_2O_8 + 2\,NaClO_2 \rightarrow K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2\,ClO_2 \qquad (21.123)$$

Für feldmäßige Anlagen ist besonders die Verwendung von Peroxidsulfat und Chlorit geeignet.
Die Salze werden in Form konzentrierter Lösungen in einer PVC-Apparatur zusammengegeben, und das entstehende Chlordioxid wird mit Hilfe eines Luftstroms entfernt und dosiert.
Mit Chlordioxid behandeltes Wasser weist gegenüber chloriertem Wasser einen wesentlich besseren Geschmack auf.
Bei einer Konzentration von 0,3 g ClO_2 je Liter ist mit einem pH-Wert von etwa 4 in der Lösung zu rechnen. Leicht oxydierbare Kampfstoffe werden unter diesen Bedingungen ohne Schwierigkeit entgiftet. Obwohl auch die Kampfstoffe des Sarintyps von Chlordioxid angegriffen werden, ist ihre vollständige Entgiftung nicht ohne weiteres möglich. Die erreichbaren Entgiftungszeiten sind relativ ungünstig. Sie liegen höher als die für die Entkeimung notwendigen Verweilzeiten und bedingen deshalb besondere Maßnahmen.
Nach dem Entkeimungs- und Entgiftungsprozeß ist es notwendig, das überschüssige ClO_2 aus dem Wasser zu entfernen. Das kann durch Aktivkohlefilter und (oder) Reduktionsmittel wie Thiosulfat erfolgen.

21.3.3. Chloramine

Als Chloramine werden alle Verbindungen bezeichnet, in denen Chlor direkt an Amin- oder Amidstickstoff gebunden ist. Solche N-Chlorderivate sind vom Ammoniak sowie von den Aminen, Amiden, Harnstoffen, Hydantoinen, Urethanen und anderen bekannt. Chloramine (21.124b) sind als amidartige Derivate der hypochlorigen Säure (21.124a) aufzufassen.

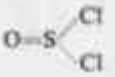
HO—Cl (21.124a) =N—Cl (21.124b)

In diesem Zusammenhang soll eine kurze Betrachtung darüber angestellt werden, welche Verbindungstypen überhaupt dazu in der Lage sind, positives Chlor abzugeben. Die Elektronegativitätsskala (vgl. Tab. 21.2) zeigt, daß Stickstoff die gleiche und Sauerstoff eine höhere Elektronegativität aufweist als Chlor. Es ist ohne weiteres einzusehen, daß diese gleiche oder höhere Elektronegativität notwendig ist, um die Positivierung des Chlors zu erreichen. Gleichzeitig wird klar, daß lediglich noch die Cl—Cl- und die F—Cl-Bindungen in der Lage sind, Chlorkationen abzugeben, wobei die F—Cl-Bindung aus bereits erläuterten Gründen für Entgiftungsmittel nicht in Frage kommt.

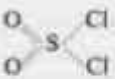
Da eine ganze Reihe von Verbindungen mit S—Cl-Bindung bekannt ist, soll auch diese Bindung in die Betrachtung einbezogen werden.

Für die Sulfenylchloride (21.125) gilt auf Grund der Elektronegativitätswerte ganz klar, daß sie kein $Cl^{\oplus}$ liefern können. Auch vom Thionylchlorid (21.126) sind keine Reaktionen bekannt, in denen $Cl^{\oplus}$ auftritt. Schwierig ist das Problem jedoch beim Sulfurylchlorid (21.127)

(21.125)



(21.126)



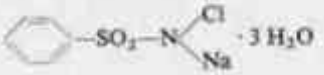
(21.127)

Es läßt sich vorstellen, daß der O_2SCl-Rest ähnlich elektronenziehend wirkt wie etwa der Cl_2N-Rest. Von Aktivchlor im Sinn des Chlorkations kann hier trotzdem nicht mehr die Rede sein. Wie im Abschn. 21.3. erläutert wird, ist beim Sulfurylchlorid mit radikalischen Reaktionen sowie mit der Abgabe von elementarem Chlor zu rechnen.

Selbstverständlich gilt auch für die N—Cl-Bindung, daß die Eigenschaften der jeweiligen Verbindung von den Atomen oder Atomgruppen abhängen, die mit dem Stickstoff verbunden sind. Es läßt sich feststellen, daß gute Aktivität besonders bei solchen Chloraminen vorliegt, die am Stickstoff relativ stark elektronenziehende Reste wie die SO_2- oder die CO-Gruppe enthalten. Für die Entgiftungspraxis haben bisher nur Chloramine mit solchen Gruppierungen Bedeutung erlangt. Andere Chloramine werden daher in die folgenden Abhandlungen nicht einbezogen.

21.3.3.1. Monochloramin B

Monochloramin B oder kurz Chloramin B ist das Natriumsalz des Benzolsulfonsäurechloramids.



(21.128)

Die sowjetische Kurzbezeichnung ist DT-1. Es bildet farblose Kristalle, die sich nach dem Entwässern beim Schmelzpunkt von 180 bis 185 °C explosionsartig zersetzen. Die Herstellung erfolgt durch Chlorierung von Benzolsulfamid und durch Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Kochsalz. Die Eigenschaften der Substanz stimmen weitgehend mit denen von Chloramin T überein. Der Aktivchlorgehalt beträgt etwa 30%.

21.3.3.2. Monochloramin T

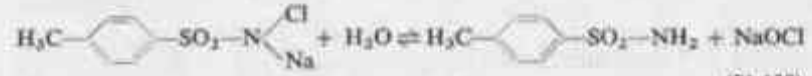
Monochloramin T oder kurz Chloramin T ist das Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäurechloramids.

(21.129)

Die sowjetische Kurzbezeichnung ist DT-1 T. Es bildet farblose Kristalle, die sich nach dem Entwässern beim Schmelzpunkt von 175 bis 180 °C explosionsartig zersetzen. Der Aktivchlorgehalt des Produkts liegt bei 26%. Chloramin T ist besonders deshalb als Desinfektionsmittel weit verbreitet, weil es relativ billig aus dem bei der Saccharinfabrikation als Nebenprodukt anfallenden p-Toluolsulfochlorid hergestellt werden kann.

Wegen seiner milden Wirkung sowie seiner ausgezeichneten Lagerbeständigkeit war Chloramin T auf diesem Gebiet immer ein ernsthafter Konkurrent für das Kalziumhypochlorit. Die Lagerbeständigkeit ist von der Reinheit abhängig. Gute Produkte sind mindestens 3 Jahre lagerfähig, zeigen aber erfahrungsgemäß auch oft nach längerer Lagerzeit noch keinen nennenswerten Aktivchlorabfall.
Wie bei allen Chloraminen soll die Lagerung in trockenen, verschlossenen, dunklen und gut lüftbaren Räumen erfolgen. Die Temperatur soll 20 °C möglichst nicht übersteigen. Feuergefährliche Materialien, empfindliche Metallgegenstände sowie Chemikalien, die saure oder alkalische Dämpfe abgeben, dürfen nicht gemeinsam mit Chloraminen gelagert werden.

Monochloramin T ist sehr gut in Wasser und in Alkohol löslich. Bei 25 °C lösen sich in 100 ml Wasser etwa 14 g. Als Entgiftungsflüssigkeit wird eine 10%ige Lösung verwendet. Die wäßrige Lösung von Chloramin T reagiert, wie dies bei dem Alkalisalz einer sehr schwachen Säure nicht anders zu erwarten ist, alkalisch. Mit Wasser tritt unter Bildung von hypochloriger Säure oder Natriumhypochlorit die Hydrolyse ein.



(21.130)

Die sehr geringe Hydrolysenkonstante $K = 4{,}9 \cdot 10^{-8}$ weist bereits darauf hin, daß dieses Gleichgewicht weitgehend nach links gerichtet ist. Dementsprechend genügt die Hypochloritionen-Konzentration der Lösung auch nicht für die katalytische Beschleunigung der Hydrolyse von Kampfstoffen des Sarintyps. Diese Kampfstoffe

werden durch Chloramin-T-Lösungen nicht umgesetzt. Lediglich hautschädigende Kampfstoffe wie Yperit und Lewisit können mit wäßrigen, wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Monochloraminlösungen entgiftet werden.
Da Monochloramin keine Material- oder Hautschädigungen hervorruft, eignen sich die Lösungen besonders zur Behandlung von Bekleidung und von Hautflächen. Auch chloraminhaltige Salben sind üblich.
Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß Mittel auf der Basis von Monochloramin unter modernen Bedingungen nur schwer den Anforderungen gerecht werden, denn diese Substanz hat eine zu geringe Oxydationskraft, um V-Kampfstoffe genügend schnell entgiften zu können. Die Oxydationskraft wäßriger Monochloraminlösungen läßt sich durch Säurezusatz erhöhen. Besonders günstig wirken Salzsäure oder Salze, die unter Salzsäurebildung hydrolysieren (beispielsweise $AlCl_3$ oder $ZnCl_2$). Bei einem pH-Wert von 4 ist eine ausgezeichnete Entgiftungswirkung gewährleistet. Die Konzentration des Monochloramins darf beim Ansäuern nicht zu hoch gewählt werden, da sich aus dem Salz das freie wasserunlösliche Chloramin bildet.

$$CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2NClNa + H^{\oplus} \rightarrow CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2NClH + Na^{\oplus} \quad (21.131)$$

Außerdem ist mit dem Ausfall von Dichloramin zu rechnen.

$$2\,CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2NClH \rightarrow$$
$$CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2NCl_2 + CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2{-}NH_2 \quad (21.132)$$

Da bei diesem Vorgang letztlich nur wasserunlösliche Produkte entstehen, wird klar, daß die erhöhte Oxydationswirkung der Lösung nicht lange anhalten kann. Für die Entgiftung von Technik kann die Verwendung von Monochloramin deshalb nur als Notbehelf betrachtet werden, selbst wenn Möglichkeiten des Ansäuerns bestehen.
Aus der pH-Wert-Abhängigkeit der Oxydationswirkung des Monochloramins ergibt sich außerdem die Schlußfolgerung, daß es keinesfalls zweckmäßig ist, etwa aus Ätznatron und Monochloramin eine gemeinsame Entgiftungsflüssigkeit herzustellen. Der hohe Alkaligehalt ermöglicht zwar die Entgiftung der Kampfstoffe des Sarintyps (in gewissem Maß muß auch mit der Bildung von Natriumhypochlorit gerechnet werden), jedoch kann bei einem hohen Alkaliüberschuß weder dieses Hypochlorit noch Monochloramin Yperit oder V-Kampfstoffe entgiften.

21.3.3.3. Dichloramin B und T

Dichloramin B, das N,N-Dichlorbenzolsulfamid (I), und das Dichloramin T, das N,N-Dichlor-p-toluolsulfamid (II), sind weiße bis cremefarbene, nach Chlor riechende kristalline Produkte.

Hergestellt werden sie durch Einwirkung der hypochlorigen Säure auf Benzol- bzw. Toluolsulfamid bzw. durch Behandlung mit überschüssigem Chlorkalk in essigsaurer Lösung oder durch Einleiten von Chlor in eine heiße alkalische Sulfamidlösung.

		Kurzbezeichnung	Fp °C	Zersetzungstemperatur °C	Aktivchlorgehalt %
I	$C_6H_4SO_2NCl_3$	DT-2	69–72	200	60
II	$CH_3C_6H_4SO_2NCl_2$	DT-2T	80–83	150–160	57–59

Die Dichloramine sind lagerbeständig. Bei guter Lagerung fällt der Aktivchlorgehalt bei technisch reinem Produkt nach 10 Jahren etwa um 15%. Für die Lagerung gelten die gleichen Bedingungen wie für Monochloramin.

Die Dichloramine lösen sich praktisch nicht in Wasser. Die Löslichkeit von Dichloramin T in Wasser beträgt $3{,}47 \cdot 10^{-4}$ mol · l^{-1}. Deshalb kommen sie ausschließlich in geeigneten organischen Lösungsmitteln zur Anwendung. Sie lösen sich gut in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Dichloräthan, Tetrachlormethan, Tetrachloräthan und Chloroform. Schlecht löslich sind sie in Benzin, Petroläther und anderen Erdölprodukten.
Zur Entgiftung sind 10%ige Lösungen in Dichloräthan oder Tetrachlormethan geeignet. Die Löslichkeit ist selbst bei tiefen Temperaturen ausreichend (vgl. die Löslichkeit von Dichloramin T in Dichloräthan).

Tabelle 21.32 Löslichkeit von Dichloramin in Dichloräthan

Temperatur °C	Löslichkeit Ma-%	Temperatur °C	Löslichkeit Ma-%
40	60	0	25
30	50	−10	18
0	41	−20	14
10	32	−30	10

Bei tiefen Temperaturen ist die Löslichkeit in Tetrachlormethan geringer, so lösen sich bei 0°C nur 21,1 Ma-%. Tetrachlormethanlösungen sind jedoch beständiger. Durch Zusatz von 1% wasserfreiem Kalziumchlorid können die Lösungen stabilisiert werden.
Die 10% Dichloramin-Dichloräthanlösung verliert in 4 h etwa 10% ihres Aktivchlorgehalts (Anfangsgehalt = 100). Der Zersetzungsprozeß wird durch Licht, durch Feuchtigkeit und durch die Einwirkung von Eisen gefördert. Mit Dichloramin-Dichloräthan-Lösungen können Yperite und V-Kampfstoffe bei allen Temperaturen entgiftet werden. Der Vorteil dieser Entgiftungsflüssigkeit besteht besonders darin, daß die Kampfstoffe sich sehr gut in ihr lösen und daß sie leicht in Ritzen und poröse Materialien eindringt.
Andererseits kann das Lösungsmittel erhebliche Lackschädigungen an der Technik verursachen. Die Tendenz der Lackzerstörung geht jedoch mit abfallender Temperatur stark zurück.

So werden bei −10 °C verschiedene Lackarten durch die Entgiftungsflüssigkeit kaum noch angegriffen. Da in diesem Temperaturbereich auch die Kampfstoffe kaum in der Lage sind, in Lackschichten einzudringen, ist in jedem Fall eine vollständige Entgiftung erreichbar.
Dichloraminlösungen wirken auf Metall stark korrodierend, allerdings weniger als Hypochloritlösungen oder Chlorkalksuspensionen. Die Korrosion ist besonders stark durch verbleibende Rückstände, deshalb ist es notwendig, um Lack- und Korrosionsschäden zu vermeiden, daß die entgifteten Objekte sorgfältig mit Wasser, möglichst mit heißem Seifenwasser, nachbehandelt und anschließend mit Korrosionsschutzmitteln eingerieben werden.
Die Lösungen wirken bei Textilgewebe bleichend, greifen beschichtetes Gewebe an und erweichen verschiedene Elastomere. Sie sind für Mensch und Tier stark giftig.
Zur Entgiftung rechnet man mit einem Verbrauch von etwa 0,5 $l \cdot m^{-2}$ Oberfläche, durchaus reichen schon 0,3 $l \cdot m^{-2}$ bei geringeren Vergiftungsdichten aus. Kampfstoffe vom Sarintyp werden durch Dichloramine nicht zu ungiftigen Produkten umgesetzt. Allerdings können diese Entgiftungsflüssigkeiten zum Ablösen solcher Kampfstoffe (physikalische Entgiftung) benutzt werden.

21.3.3.4. Hexachlormelamin

Hexachlormelamin (Hexachloramin) ist eine schwach gelbliche feinkristalline Substanz mit einem Schmelzpunkt von etwa 149 °C. Es kann als Hexachlorderivat des Zyansäureamids aufgefaßt werden (vgl. 21.3.3.4.).

(21.133)

Die sowjetische Kurzbezeichnung ist DT-6. Wie die Formel zeigt, stellt das Produkt ein vollständig chloriertes Melamin dar.

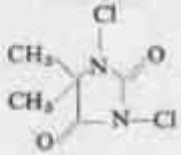
Melamin wird in der chemischen Industrie in großen Mengen für die Herstellung von Preßmassen für Duroplaste hergestellt.

Technisches Hexachlormelamin schmilzt in einem Bereich von 125 bis 135 °C. Das Produkt ist auf Grund seines Aktivchlorgehalts von 124% noch schwieriger zu handhaben als Dichloramin. Es ist nicht beschußsicher. Beim Durchschießen eines DT-6 enthaltenden Stahlbehälters setzt Entflammung ein.
Verschiedene organische Substanzen, wie Asphalt, führen schon bei geringfügigem Erwärmen unter Aufflammen zu einer heftigen Reaktion. Die Brisanz des reinen Hexachlormelamins entspricht etwa der von Pikrinsäure.

Um die Handhabungssicherheit zu erhöhen, wird das reine Produkt mit festen hochchlorierten Kohlenwasserstoffen gemischt. Das stabilisierte Hexachlormelamin weist einen Aktivchlorgehalt von mindestens 91% auf. Beim Berühren mit einem rotglühenden Metallstab entflammt es nicht.
Für die Lagerung gelten die bereits beschriebenen Festlegungen.
Hexachlormelamin wird in gleicher Weise für die Entgiftung eingesetzt wie Dichloramin. Es werden 5%ige Lösungen angewandt.
Die Entgiftungswirkung von DT-6 ist auf Grund des höheren Aktivchlorgehalts noch günstiger als beim Dichloramin. Die Flüssigkeit ist bis −35 °C einsetzbar.

21.3.3.5. Chlorierte Hydantoine

In der USA-Armee befand sich lange Zeit von den Hydantoinen das 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin (DANC) als Entgiftungsmittel (RH-195) in der Ausrüstung.



(21.134)

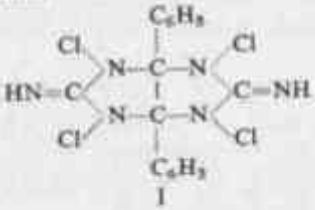
Die Substanz hat einen Schmelzpunkt von 132 °C, einen Aktivchlorgehalt von 36% und löst sich in halogenierten Kohlenwasserstoffen. Sie ist in Wasser wenig löslich. Durch Vermahlen mit Tensiden kann die Lösungsgeschwindigkeit erhöht werden. Davon macht man Gebrauch bei ihrer Verwendung als Haushaltsbleichmittel.
Zur Entgiftung war eine 6,25%ige DANC-Lösung in Tetrachloräthan vorgesehen. Die Verwendung sollte aus Kleinentgiftungsgeräten erfolgen. Nach USA-Vorschriften ist eine dreimalige Behandlung der vergifteten Oberfläche mit der Lösung und eine anschließende Waschung notwendig. Die Lösung ist maximal 3 Monate haltbar und hat etwa die gleichen Eigenschaften wie eine Dichloramin-Dichloräthan-Lösung. Sie soll besonders dort eingesetzt werden, wo Hypochloritlösungen zu korrosiv wirken. Die DANC-Lösung entgiftet Yperit und V-Kampfstoffe, nicht Sarin. Yperit wird nach 15 bis 30 min entgiftet.

21.3.3.6. N-Chlorglykolurile

N-Chlorglykolurile sind Verbindungen der allgemeinen Formel

(21.135)

Sie sind in ihrer Stabilität allen bisher bekannten Chloraminen überlegen. So ergibt das Erhitzen auf 100 °C nach 100 h noch keine Aktivitätsminderung. Auch beim längeren Kochen in Wasser tritt nur ein geringer Aktivchlorabfall ein.
Ihre Wasserlöslichkeit ist gering. In den fünfziger und sechziger Jahren wurden sie in den USA vorrangig zur Imprägnierung von Bekleidung und als Komponente in Hautschutzsalben entwickelt. Mit geeigneten Alkyl- oder Arylsubstituenten widerstehen sie dem Waschprozeß und lösen sich aus dem Gewebe nicht heraus.
Sie haben eine gute Entgiftungswirkung bei Yperit und V-Kampfstoffen. Beispiele dafür sind das Tetrachlor-diphenyl-diiminoglykoluril (21.136) und 2,4,6,8-Tetrachlor-2,4,6,8-tetrazobizyklo-(3,3,0)-okta-3,7-dion (21.137), ein einfaches Glykoluriltetrachloramin.



(21.136)

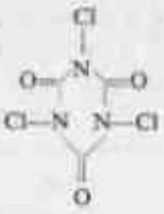
I

(21.137)

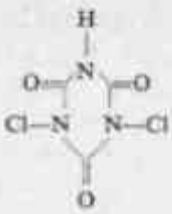
II

21.3.3.7. Chlorisozyanurverbindungen

Chlorisozyanurverbindungen finden wegen ihrer Bleichwirkung zur Herstellung industrieller Bleich-, Putz- und Reinigungsmittel, von Haushaltsbleichmitteln und anderem in großen Mengen Anwendung und werden deshalb industriell hergestellt. Bereits im zweiten Weltkrieg wurde eine dieser Verbindungen, die Trichlorisozyanursäure, bezeichnet auch als Isozyanurchlorid (21.138), als Entgiftungsmittel bereitgestellt, in Deutschland im Gemisch mit 50% Quarzsand («Entgiftungsstoff 40») besonders zur Entgiftung von Stickstoffyperiten und anderen hautschädigenden Kampfstoffen.
Trichlorisozyanursäure ist eine kristalline Substanz, F 225 bis 230 °C. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 25 °C etwa 1,2%, in organischen Lösungsmitteln ist sie gut. Die wäßrigen Lösungen reagieren sauer (pH < 3). Mit Alkalien vermischt, neigt sie zu Zersetzungserscheinungen. Es bilden sich Stickstofftrichlorid, Mono- und Dichloramine. Mit Natriumhydrogenkarbonat ist sie mischbar. Tablettiert finden solche Mischungen als Desinfektionsmittel Verwendung.



(21.138)



(21.139)

Als Entgiftungsmittel eignet sich auch die Dichlorisozyanursäure (21.139), F 230 bis 235 °C. Sie ist instabiler als (21.138) und wird deshalb wenig verwendet. Beständiger sind die Natrium- und Kaliumsalze. Das Kaliumdichlorisozyanurat findet verbreitet Anwendung. Es hat einen Gehalt von etwa 60% verfügbarem Chlor. Es löst sich zu 8 bis 9% in Wasser. Von allen Chlorisozyanurverbindungen hat es die beste Lagerfähigkeit.

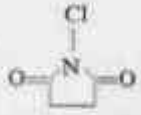
Weitere oft genutzte organische Chloramine sind z. B. das Methansulfonsäuredichloramid, $CH_3SO_2NCl_2$, ein weißer kristalliner Stoff mit Chlorgeruch. Das technische Produkt schmilzt bei 75 bis 77 °C und hat einen Aktivchlorgehalt von etwa 86%.

In Benzin ist Methansulfonsäuredichloramid gut löslich, in Dichloräthan und Tetrachlormethan löst es sich schlecht, und in Wasser ist es unlöslich.

Trocken hat es die Eigenschaften eines Sprengstoffs. In Deutschland sah man es deshalb als 10- bis 20%ige Lösung in Trichlortriäthylphosphat als «Waffenentgiftungsmittel» vor; außerdem eignet es sich auch zur Entgiftung von Stickstoffyperit.

Über ein Aktivchlorgehalt von 100% verfügt das 1,3-Dichlor-1,2,4-triazol (DCT, 21.140),

(21.140)



(21.141)

das kühl und trocken gelagert werden muß, und ein ausgezeichnetes Chlorierungsmittel ist, wie das Sukzinchlorimid (21.141), das sich zu 1,4% in Wasser und nur wenig in halogenierten Kohlenwasserstoffen löst. Es enthält 50 bis 54% verfügbares Chlor. Benutzt wird es in geringem Umfang zur Wasseraufbereitung. Einige N-Chlor-2-substituierte Imidazoline benutzte man zur Imprägnierung von Bekleidung zum Schutz vor hautschädigenden Kampfstoffen.

21.3.4. Sulfurylchlorid

Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, wurde früher von einigen Armeen speziell als Winterentgiftungsmittel zur Entgiftung von Yperit bereitgestellt. Es wird in der chemischen Industrie häufig zur Chlorierung und Sulfochlorierung benutzt und kann als mögliches Entgiftungsmittel betrachtet werden.

Sulfurylchlorid ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, die mit Wasser nach

$$SO_2Cl_2 + 2\,H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2\,HCl \qquad (21.142)$$

reagiert.

Es hat einen Siedepunkt von 69,3 °C und einen Schmelzpunkt von −54 °C. Seine Dichte beträgt bei 20 °C 1,65 bis 1,66 g/cm³.

Die Herstellung des Produkts erfolgt durch Vereinigung von Chlor und Schwefeldioxid. Beim Erhitzen auf 160 °C zerfällt es wieder in diese Bestandteile.

$$SO_2 + Cl_2 \rightleftharpoons SO_2Cl_2 \qquad (21.143)$$

Die trockene Flüssigkeit greift Stahl nicht an. Schon geringe Feuchtigkeitseinflüsse führen jedoch zu erheblichen Korrosionswirkungen. Auch die Haut sowie die Bekleidung werden durch Sulfurylchlorid stark angegriffen. Da außerdem die Dämpfe schädigend auf die Atmungsorgane wirken, ist beim Umgang mit diesem Mittel stets die vollständige Schutzausrüstung zu tragen.

Sulfurylchlorid wird in dickwandigen Stahlbehältern oder in Kesselwagen gelagert und transportiert.

Auf Grund des relativ niedrigen Siedepunktes ist sein Einsatz bei Temperaturen über +5 °C nicht zweckmäßig.

Die hohe Aggressivität des Mittels schränkt seine Anwendungsmöglichkeit weiter ein. Es soll mit der Kampftechnik möglichst nicht in Berührung gebracht werden und eignet sich somit lediglich zur Geländeentgiftung (Straßen, Brücken usw.). Schnee muß vor der Anwendung von Sulfurylchlorid entfernt werden, da er die Wirksamkeit des Mittels stark herabsetzen würde.

Die Anwendung kann im Gemisch mit Dichloräthan (1 : 1 und 1 : 2) oder unverdünnt erfolgen.

Die Entgiftungsreaktionen zwischen den Kampfstoffen und dem Sulfurylchlorid beruhen auf der Chlorierung. Kampfstoffe des Sarintyps lassen sich deshalb mit diesem Stoff nicht entgiften.

Für den Ablauf der Chlorierungsreaktionen kommen im Prinzip zwei Mechanismen in Frage, nämlich der Ionenmechanismus und der Radikalmechanismus. Der Ionenmechanismus beruht auf der Wirkung des Chlorkations, unabhängig davon, ob dieses unmittelbar vom Sulfurylchloridmolekül oder von einem Chlormolekül abgegeben wird. Da Sulfurylchlorid relativ leicht in SO_2 und Cl_2 zerfällt, ist jedoch anzunehmen, daß die Chlorkationen aus Chlormolekülen stammen.

Das Sulfurylchlorid ist andererseits in der Lage, unter dem Einfluß von Energie (etwa Licht oder Wärme) in Radikale zu zerfallen. Dabei wird eine kovalente Bindung so getrennt, daß jedem Bruchstück ein freies Elektron zukommt. Die Bruchstücke (Radikale) tragen keine Ladung, sind jedoch sehr reaktionsfähig.

$$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot} \qquad (21.144)$$

Mit Kohlenwasserstoffen kann das Chlorradikal (das nichts weiter als atomares Chlor darstellt) wie folgt reagieren:

$$R{-}H + {}^{\cdot}Cl \rightarrow R^{\cdot} + HCl \qquad (21.145)$$

Das Radikal R führt mit SO_2Cl_2 zur Bildung weiterer Radikale.

$$R^{\cdot} + SO_2Cl_2 \rightarrow RCl + SO_2Cl^{\cdot} \qquad (21.146)$$

$$SO_2Cl^{\cdot} \rightleftharpoons SO_2 + Cl^{\cdot} \quad \text{usw.} \qquad (21.147)$$

Im Endergebnis einer solchen Kettenreaktion hat sich das Sulfurylchlorid mit Kohlenwasserstoff vollständig unter Bildung von RCl, HCl und SO_2 umgesetzt. Selbstverständlich kann hier nicht entschieden werden, welcher Mechanismus unter den jeweils gegebenen Bedingungen vorliegt, jedoch gilt allgemein, daß der Radikalmechanismus bei tiefen Temperaturen aus energetischen Gründen gegenüber dem Ionenmechanismus benachteiligt ist.

21.3.5. Sauerstoffabspaltende Entgiftungsmittel

Während die in den Abschnitten zuvor behandelten Entgiftungsmittel auf Grund ihres Aktivchlorgehalts oder ihrer Fähigkeit, elementares Chlor abzuspalten, wirksam sind, beruht die Entgiftungswirkung der sauerstoffabspaltenden Mittel auf der Oxydationskraft des aktiven Sauerstoffs. Der aktive Sauerstoff ist mit dem atomaren Sauerstoff identisch.
Um die Edelgaskonfiguration zu erreichen, benötigt er zwei Elektronen.

$$O + 2e^{\ominus} \rightarrow O^{2\ominus} \qquad (21.148)$$

Die Fähigkeit einer sauerstoffhaltigen Verbindung, Sauerstoff abzugeben, wird nicht durch ihren Gehalt an Sauerstoff bestimmt, sondern vor allem durch die Festigkeit der zu lösenden Bindung. Ausgehend von der Elektronegativitätsskala (vgl. Tab. 21.2) ergibt sich, daß Elemente geringer Elektronegativität wie Na, C oder P den Sauerstoff relativ fest binden. Leichte Sauerstoffabgabe ist dementsprechend von Verbindungen des Sauerstoffs mit Elementen gleicher, höherer oder nur wenig geringerer Elektronegativität zu erwarten. Durch die Erfahrung, daß besonders Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und des Chlors sowie Verbindungen mit O—O-Bindungen als starke Oxydationsmittel bekannt sind, wird diese Annahme bestätigt. Für die Eignung eines Oxydationsmittels als Entgiftungsstoff ist jedoch nicht nur schlechthin die Fähigkeit, Sauerstoff abzugeben, entscheidend, sondern darüber hinaus muß die Oxydationswirkung auch bei möglichst tiefen Temperaturen gewährleistet sein. Diese Eigenschaft haben nur wenige Sauerstoffverbindungen. Dementsprechend kommen lediglich das Ozon, Verbindungen mit peroxidisch gebundenem Sauerstoff, die Stickoxide und die Chloroxide als gute Entgiftungsmittel in Frage. Das Chlordioxid wurde bereits im Abschnitt 21.3.2. behandelt. Die anderen Chloroxide sind wegen ihrer Unbeständigkeit für die Entgiftungspraxis ungeeignet.

Die Stickoxide sind Gase mit hoher Giftigkeit. Eine gewisse Bedeutung für die Entgiftung hat aus dieser Klasse das Stickstofftetroxid, N_2O_4, sowie die beim Auflösen von Stickoxiden in Wasser entstehende Salpetersäure.
Die Aggressivität dieser Verbindungen läßt sie jedoch für die feldmäßige Entgiftung ungeeignet erscheinen. Im folgenden kommt es deshalb lediglich darauf an, das Ozon und die Peroxidverbindungen näher zu behandeln.

Auf solche relativ mild wirkenden Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat wird nicht näher eingegangen, da diese Stoffe selbst für die Entgiftung von Yperit nur bedingt geeignet sind.

21.3.5.1. Ozon

Ozon ist ein eigenartig unangenehm riechendes Gas. Das Ozonmolekül besteht aus drei Sauerstoffatomen.

Die Gewinnung des Gases erfolgt durch elektrische Entladungen aus Sauerstoff oder Luft in Ozonisatoren. Dabei lassen sich Ozon-Sauerstoff-Gemische mit 10 und mehr Prozent Ozon herstellen.

Ozon gehört zu den stärksten Oxydationsmitteln. Es zerstört viele organische Substanzen, wirkt stark bleichend und desinfizierend und wird deshalb verschiedentlich zur Wasserentkeimung eingesetzt. In diesem Zusammenhang kommt ihm eine gewisse Bedeutung als Mittel für die Wasserentgiftung zu.
Das Gas ist nur zu geringen Teilen in Wasser löslich. Es muß deshalb in dem zu behandelnden Wasser sehr gut verteilt werden.
Für die Oxydationswirkung von Ozon ist der pH-Wert des Wassers entscheidend. Das Oxydationspotential nimmt vom sauren zum alkalischen Bereich ab. Die Beständigkeit ändert sich in umgekehrter Richtung.
In alkalischen Lösungen wird durch den Zerfall von Ozon vorwiegend das Perhydroxidion, $O_2^{\ominus}$, gebildet,

$$O_3 + 2\,HO^{\ominus} \rightarrow H_2O + 2\,[O{-}O]^{\ominus} \qquad (21.149)$$

bzw. es bildet sich das Ozonid-Ion, $O_3^{\ominus}$.
Bei geringer Alkalität reagieren die Perhydroxidionen mit Wasserstoffionen zu Wasserstoffperoxid und molekularem Sauerstoff.

$$O_2^{\ominus} + H^{\oplus} \rightarrow HO_2^{\cdot} \qquad (21.150)$$

$$2\,HO_2^{\cdot} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (21.151)$$

Da H_2O_2 im alkalischen Medium die Hydrolyse der Kampfstoffe des Sarintyps katalysiert, könnte in Verbindung mit der guten Oxydationswirkung des Ozons auf dieser Grundlage eine universelle Entgiftungs- und Entseuchungswirkung erzielt werden.
Da jedoch Ozon lediglich in organischen Lösungsmitteln wie Tetrachlormethan

einigermaßen löslich und beständig ist, ergibt sich bei der feldmäßigen Anwendung die Notwendigkeit, transportable Ozonisatoren einzusetzen.
Über die Wasserentgiftung hinaus ist dem Ozon kaum Bedeutung als Entgiftungsmittel beizumessen.

21.3.5.2. Wasserstoffperoxid

Reines, wasserfreies Wasserstoffperoxid ist eine sirupöse farblose Flüssigkeit, die sich nur schwierig handhaben läßt. Es befindet sich deshalb als 3- oder 30%ige wäßrige Lösung im Handel.

Die 30%ige Lösung ist als «Perhydrol» bekannt und läßt sich durch elektrolytische Oxydation von Sulfaten und anschließende Destillation des durch Zusatz von Schwefelsäure gebildeten Wasserstoffperoxids herstellen.

$$2\,SO_4^{2\ominus} \rightarrow S_2O_8^{2\ominus} + 2\,e^{\ominus} \qquad (21.152)$$

$$S_2O_8^{2\ominus} + H_2O \rightarrow 2\,SO_4^{2\ominus} + 2\,H^{\oplus} + H_2O_2 \qquad (21.153)$$

Die Beständigkeit der Wasserstoffperoxidlösungen hängt von ihrer Reinheit ab. Spuren von Metallen, Alkalien oder auch Verunreinigungen durch Staub wirken als Katalysatoren der Zersetzungsreaktion.

$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2 \qquad (21.154)$$

Auch unter dem Einfluß von Licht und Wärme findet diese Zersetzung statt. Durch geringe Zusätze von Silikaten, Phosphorsäure, Barbitursäure oder Harnstoff lassen sich die Lösungen stabilisieren.

Die Lagerung der Wasserstoffperoxidlösungen erfolgt am besten in Polyäthylenbehältern. Glasbehälter, möglichst aus braunem Glas, eignen sich nur für stabilisierte Lösungen, da bereits der geringe wasserlösliche Alkaligehalt des Glases zur Zersetzung führen kann.

Wie bei allen bisher behandelten Oxydationsmitteln ist auch die Oxydationswirkung des Wasserstoffperoxids vom pH-Wert der Lösung abhängig. Im sauren Medium können Yperit und die V-Kampfstoffe mit konzentrierten Wasserstoffperoxidlösungen entgiftet werden.
Das Oxydationsvermögen der Lösungen reicht für die Stickstoffyperite nicht aus. Auf die katalytische Wirkung der Perhydroxidionen auf die Hydrolyse phosphororganischer Kampfstoffe vom Sarintyp wurde schon mehrfach hingewiesen. Die Existenz dieser Anionen setzt ein alkalisches Medium voraus. Bei einer 0,1%igen H_2O_2-Lösung mit einem pH-Wert von 11 beträgt die Sarin-Hydrolyse-Halbwertzeit nur 1,8 s. Würde der pH < 7 sein, so ist ein H_2O_2-Zusatz völlig unwirksam. Die Sarinentgiftung durch H_2O_2 zeigt gewisse Nachteile gegenüber der durch Hypochloritionen geförderten Hydrolyse. Zur Erreichung etwa gleich großer Entgiftungszeiten werden im Vergleich zum Hypochlorit 2- bis 3fach größere Mengen benötigt.

Um Wasserstoffperoxid effektiv als Entgiftungsmittel zu verwenden, ist die richtige Auswahl des pH-Bereichs erforderlich. Es ist kein vollwertiges Entgiftungsmittel.

Beim Umgang mit 30%iger Wasserstoffperoxidlösung müssen die Augen, die Haut und die Bekleidung geschützt sein. Auf der Haut ruft die Lösung die Bildung weißer Flecke und kleiner Bläschen hervor. Selbst Gummibekleidung wird durch die Behandlung mit Perhydrol beeinträchtigt.

21.3.5.3. Andere Peroxidprodukte

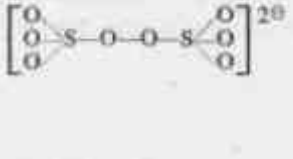
Ein erheblicher Teil des produzierten Wasserstoffperoxids wird für die Herstellung von Perhydratadditionsverbindungen verwendet. Die Zusammensetzung der wichtigsten Vertreter dieser Verbindungsklasse geht aus der folgenden Übersicht hervor:

Natriumboratperhydrat	$NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$
Boraxperhydrat	$Na_2B_4O_7 \cdot H_2O_2 \cdot 9H_2O$
Natriumkarbonatperhydrat	$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$
Natriumphosphatperhydrat	$Na_3PO_4 \cdot 2H_2O_2$
Karbamidmonoperhydrat	$CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$

Die auf der Basis anorganischer Salze hergestellten Stoffe finden umfangreiche Verwendung als Bestandteile von Waschmitteln. Wertvolle Mittel für den Einsatz in Waschmaschinen können beispielsweise mehr als 10% Perborat enthalten. Solche Mittel lassen sich sehr gut für die Entgiftung einsetzen.
Das Karbamidperhydrat findet umfangreiche Verwendung in der Haarkosmetik.
Als Vorteil der Anlagerungsprodukte ist hervorzuheben, daß sie sich zum Teil über Jahre hinaus lagern lassen und daß sie auf Grund ihrer kristallinen Struktur und ihrer guten Wasserlöslichkeit leicht zu handhaben sind.
Die Grenzen des Einsatzes dieser Produkte sind denen des Wasserstoffperoxids analog und ergeben sich außerdem aus den relativ hohen Preisen.
Die Hauptbedeutung der peroxidischen Verbindungen dürfte im Rahmen der Chemie der Entgiftung bei der Anwendung als Hautentgiftungsmittel liegen.

21.3.5.4. Peroxodisulfate

Wie aus Tabelle 21.27 hervorgeht, gehören die Peroxodisulfate zu den stärksten Oxydationsmitteln.
Ihre Herstellung erfolgt durch elektrolytische Oxydation von Schwefelsäure oder von Sulfaten bei hoher Stromdichte an Platinelektroden.
Die Peroxodischwefelsäure und ihre Salze sind als Derivate des Wasserstoffperoxids aufzufassen.



Praktische Bedeutung haben besonders das Kalium- und das Ammoniumperoxodisulfat.
Während die freie Säure relativ unbeständig ist, lassen sich die Salze gut lagern. Auf ihre Bedeutung für die Herstellung von Chlordioxid wird bereits im Abschn. 21.3.2. hingewiesen.
Über ihren praktischen Einsatz als Entgiftungsmittel bei der Oberflächenentgiftung wurde bisher nichts bekannt. Ihre Verwendung entsprechend den bereits im Abschn. 21.3.5.2. genannten Prinzipien dürfte jedoch möglich sein. Dabei ist zu beachten, daß eine katalytische Wirkung bei der Entgiftung von Kampfstoffen des Sarintyps erst über die Bildung von Wasserstoffperoxid eintreten kann. Dafür ist es erforderlich, zunächst im sauren Bereich die Hydrolyse der Peroxodischwefelsäure herbeizuführen und anschließend durch Zugabe von Alkalien die katalysierte Kampfstoffhydrolyse zu ermöglichen.
Angesichts dieses Problems wird deutlich, daß die Peroxodisulfate als Universalentgiftungsmittel nicht in Frage kommen.

Kontrollfragen

1. Nennen Sie wichtige Kriterien für einen Entgiftungsstoff!
2. Untersuchen Sie die chemische Entgiftung nach Vor- und Nachteilen!
3. Was ist unter «örtlichen» Entgiftungsmitteln zu verstehen?
4. Wann betrachtet man die Kovalenz als polarisiert?
5. Erläutern Sie den Zusammenhang zwischen der Stellung der Elemente im PSE, der Elektronegativitätsdifferenz und der Beständigkeit von Bindungen an den Beispielen O—Cl, N—Cl und C—Cl!
6. Wie kommt in der Beständigkeit der Säuren $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$ und $HClO_4$ die PAULINGsche Regel zum Ausdruck?
7. Erläutern Sie den I-Effekt!
8. Untersuchen Sie die Polarisierung der einzelnen Bindungen im Schwefelyperitmolekül!
9. Was versteht man unter Mesomerie?
10. Begründen Sie mit dem I- und M-Effekt das hydrolytische Verhalten von Sarin und Soman!
11. Was sind elektrophile Reagenzien, und welche Bedeutung haben sie für die Entgiftung?
12. Welche kinetischen Kriterien sind für die Einschätzung von Entgiftungsreaktionen von Bedeutung?
13. Definieren Sie die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit für Reaktionen 1. und 2. Ordnung!
14. Wann kann man die Entgiftungsreaktion als Pseudoreaktion betrachten?
15. Welche Reaktionsarten treten bei Entgiftungsreaktionen am meisten auf?
16. Begründen Sie die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur!
17. Erläutern Sie die Gleichgewichtsbeziehungen der Yperithydrolyse, und ziehen Sie daraus Schlußfolgerungen!
18. Wie kann die Reaktion zwischen Soman und Natronlauge beschleunigt werden?
19. Hat die elektrophile Katalyse der Hydrolyse von Kampfstoffen vom Typ Sarin Bedeutung für die Entgiftung?

20. Begründen Sie die chemischen Eigenschaften hypochlorithaltiger Lösungen in Wasser in Abhängigkeit von den pH-Werten!
21. Unter welchen Bedingungen kann eine Kalziumhypochloritlösung universell entgiftend wirken?
22. Was verstehen Sie unter einer Grenzfläche, und welchen Einfluß hat die Größe der Grenzfläche auf die Entgiftung von Yperit in wäßrigen Lösungen?
23. Welche Möglichkeiten bestehen zur Vergrößerung von Grenzflächen?
24. Welcher Zusammenhang besteht bei der Entgiftung zwischen der Löslichkeit der Kampfstoffe in der Entgiftungsflüssigkeit und der erforderlichen Verbrauchsnorm bei der Behandlung von Oberflächen?
25. Wann ist eine chemische Entgiftung physikalisch zu unterstützen?
26. Was sind Lösungsvermittler?
27. Erläutern Sie den Unterschied zwischen aprotischen und amphiprotischen Lösungsmitteln!
28. Was ist eine Autoprotolyse?
29. Was ist Solvatation?
30. Welchen Einfluß kann eine Solvatation bei Entgiftungsreaktionen haben?
31. Welche Bedeutung haben Solvatationseffekte in universell wirkenden nichtwäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten?
32. Wie verhalten sich Amine als Lösungsmittel?
33. Nennen Sie einige wichtige Parameter für universell wirkende nichtwäßrige Entgiftungsflüssigkeiten!
34. Was ist Basizität?
35. Was ist Nukleophilie?
36. Stufen Sie einige wichtige Reagenzien, die als Entgiftungsstoffe Verwendung finden können, nach ihrer Nukleophilie ein, und begründen Sie die Einstufung!
37. Definieren Sie den pK_s-Wert!
38. Von welchen Faktoren ist der Koeffizient β in der BRÖNSTED-Beziehung für die Basenkatalyse abhängig?
39. Was ist eine Nivellierung, und wann tritt sie ein?
40. Wann sind Basen am stärksten?
41. Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Solvatationsfähigkeit, Basizität, Nukleophilie und Polarität eines Lösungsmittels?
42. Wie verhält sich die Basizität einer Lösung zur Konzentration?
43. Erläutern Sie am Beispiel der Entgiftung von Yperit und Sarin den Unterschied zwischen nukleophiler Kraft und Basizität!
44. Nennen Sie einige Basen mit hoher nukleophiler Kraft!
45. Warum läßt sich Yperit mit Natriumsulfidlösung besser entgiften als mit Natronlauge?
46. Erläutern Sie am Beispiel der Alkohole oder der Amine den Zusammenhang zwischen Basizität und Solvatationswirkung!
47. Nennen und begründen Sie wichtige Anwendungsgebiete von Entgiftungskatalysatoren!
48. Warum reagieren Schwefelbasen mit Kampfstoffen des Sarintyps nicht besser als Sauerstoffbasen?
49. Begründen Sie die Verwendung von Alkalilaugen zur Entgiftung von Kampfstoffen vom Typ Sarin!

50. Begründen Sie die Nichtverwendbarkeit von Alkalilaugen zur Entgiftung der V-Kampfstoffe!
51. Weshalb und wo lassen sich Alkali- und Ammoniumkarbonate zur Entgiftung von Kampfstoffen einsetzen?
52. Begründen Sie die Verwendung von Ammoniak zur Bekleidungsentgiftung mit Heißdampf!
53. Wie ändert sich die Gleichgewichtsbeziehung alkoholischer Alkalialkoholatlösungen mit zunehmender Wasserkonzentration?
54. Wie wirkt sich der Gehalt an Wasser in Entgiftungsflüssigkeiten, die Alkalialkoholate enthalten, auf die Reaktivität gegenüber V-Kampfstoffen, Yperit und Sarin oder Soman aus?
55. Welche Alkalialkoholate haben die größte Basizität?
56. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktionen eines Alkalialkoholats mit Schwefelyperit auf!
57. Untersuchen Sie den Reaktionsmechanismus der Reaktion von Alkalialkoholationen mit VX!
58. Stellen Sie eine Betrachtung über die Vor- und Nachteile nichtwäßriger alkalialkoholathaltiger Entgiftungsflüssigkeiten mit Polyaminen als Lösungsmittel gegenüber den wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten an!
59. Begründen Sie, weshalb man für Alkalialkoholat-Amin-Gemische bevorzugt bestimmte Di- und Triamine verwendet!
60. Weshalb eignen sich Amine in wäßrigen Lösungen nur zur Entgiftung von Fluorphosphororganylen?
61. Beschreiben Sie die Funktion der Amine in Alkoholat-Amin-Gemischen!
62. Finden Sie eine Erklärung dafür, daß der Gesamtamingehalt in Alkoholat-Amin-Gemischen meist etwa 70% beträgt!
63. Ziehen Sie aus den Eigenschaften von alkoholischen Alkoholatlösungen und von Alkoholat-Amin-Gemischen Schlußfolgerungen über zu treffende Sicherheitsvorkehrungen!
64. Begründen Sie die universelle Entgiftungswirkung von Alkalialkoholat-Amin-Gemischen!
65. Welche Zusammensetzung und Eigenschaften hat die amerikanische DS-2-Lösung?
66. Worauf ist die entgiftende Wirkung von aktivchlorhaltigen Aminoalkohol-Alkohol-Gemischen gegenüber VX zurückzuführen?
67. Ist es möglich, mit den in 66. genannten Gemischen Schwefelyperit zu entgiften?
68. Welcher Zusammenhang besteht zwischen Oxydation, Chlorierung und elektrophilen Reaktionen?
69. Was sind Redoxreaktionen?
70. Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Oxydationskraft sauerstoffhaltiger Oxydationsmittel und dem pH-Wert?
71. Begründen Sie die Nichtverwendbarkeit der Chlorate als Entgiftungsmittel!
72. Was ist eine Disproportion?
73. Weshalb müßte zur Herstellung einer alkalischen Natriumhypochloritlösung für die Entgiftung von Yperit mehr Chlorgas eingeleitet werden als zur Entgiftung der Fluorphosphororganyle, z. B. von Soman?
74. Stellen Sie die Reaktionsgleichung der Umsetzungen von Schwefelyperit mit Hypochloritlösungen auf!
75. Erklären Sie den Begriff «Aktivchlor»!

76. Welche Eigenschaften besitzt Chlorkalk?
77. Stellen Sie eine Betrachtung über den Ablauf der Entgiftung von Kampftechnik mit Kalziumhypochloritlösungen nach chemischen Gesichtspunkten an!
78. Begründen Sie den Ablauf der Herstellung von Kalziumhypochloritlösungen mit der Großentgiftungstechnik!
79. Unter welchen Voraussetzungen kann eine wäßrige Kalziumhypochloritlösung bei Temperaturen unter $-5\,^{\circ}C$ noch eingesetzt werden?
80. In welchem pH-Bereich haben Hypochloritlösungen optimale Bedingungen für eine universelle Entgiftungswirkung?
81. Was sind Chloramine?
82. Welche Chloramine bevorzugt man als Entgiftungsmittel?
83. Welche Chloramine bevorzugt man in Schutzsalben gegen die Einwirkung chemischer Kampfstoffe?
84. Wie unterscheidet sich das Monochloramin von den Dichloraminen in seinen Eigenschaften?
85. Begründen Sie die Entgiftungswirkung von Monochloramin T!
86. Begründen Sie die Entgiftungswirkung von Dichloramin T!
87. Unter welchen Bedingungen lassen sich aktivchlorhaltige Verbindungen wie Hypochlorite und Chloramine zur Entgiftung von V-Kampfstoffen und zugleich von Sarin einsetzen?
88. Stellen Sie an Hand der Eigenschaften eine Betrachtung über die Sicherheitsmaßnahmen beim Umgang mit hochprozentigen Kalziumhypochloriten und Chloraminen an!
89. Begründen Sie die Möglichkeiten der Verwendung von Peroxid- bzw. Peroxoprodukten zur Entgiftung chemischer Kampfstoffe!
90. Erarbeiten Sie eine Zusammenstellung der in Ihrem Arbeitsbereich vorkommenden Chemikalien und chemischen Handelsprodukte, die als Entgiftungsstoffe Verwendung finden könnten, und begründen Sie Ihre Auswahl!

Literaturhinweise

Becker, H.: Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen, Berlin 1974.

Boyd, R.H.: Acidity Functions; in: J.F.Coetzee u. C.D.Ritchie: Solute – Solvent Interactions, New York–London 1969.

Department of Army: Chemical, Biological and Radiological (CBR) Decontamination, Washington 1961.

Frost, A.A., u. R.G.Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Weinheim/Bergstraße 1964.

Gieseler, G.: Ausgewählte physikalische Methoden der organischen Chemie, Bd.I, Berlin 1963.

Hammett, L.P.: Physikalische organische Chemie, Berlin 1976.

Jackson, J.B.: US.-Pat. 3079346 vom 4.5.1960.

Komorowski, H.: ABC-Schutzfibel IV, Chemische Kampfstoffe, Entgiftung, Bonn, o.J.

Matoušek, J., u. I.Tomeček: Analyse synthetischer Gifte, Berlin 1965.

Pauling, L.: Die Natur der chemischen Bindung, Weinheim/Bergstraße 1962.

Reichardt, Chr.: Lösungsmitteleffekte in der organischen Chemie, Weinheim/Bergstraße 1969.
Robson, H.L.: Chloramine; in: Kirk-Othmer Encycl. Technol. 2nd *4* (1964), S. 908–924.
Schwetlick, K.: Kinetische Methoden der Untersuchung von Reaktionsmechanismen, Berlin 1971.
Trebius, W., u. H. Balling: Mittel und Methoden der Entaktivierung und Entgiftung, Berlin 1972.
Wolverton, B.C.: US.-Pat. 3714349 vom 14.12.1965 (veröffentlicht 30.1.1973).
Wolverton, B.C.: US.-Pat. 3634278 vom 20.2.1969 (veröffentlicht 11.1.1972).

22. Physikalische Entgiftung

22.1.	Entgiftung durch Lösen	197
22.1.1.	Eigenschaften wichtiger Lösungsmittel	200
22.1.1.1.	Dichloräthan	200
22.1.1.2.	Tetrachlormethan	201
22.1.1.3.	Methanol und Äthanol	201
22.1.1.4.	Aminoalkohole	201
22.1.1.5.	Andere Lösungsmittel	202
22.1.2.	Entgiftung von Oberflächen durch Lösen	203
22.1.3.	Extraktionsmethoden für die Bekleidungsentgiftung	204
22.2.	Entgiftung durch Waschen	204
22.2.1.	Tenside	206
22.2.2.	Entgiftung von Technik mit Waschlösungen	211
22.2.3.	Entgiftung von Bekleidung mit Waschlösungen	214
22.3.	Entgiftung durch Adsorption	216
22.3.1.	Adsorptionsmittel	219
22.3.2.	Entgiftung der Luft mit Filtern	224
22.3.3.	Entgiftung von kleinen Oberflächen mit Entgiftungspuder	226
22.3.4.	Schutz der Hautoberfläche durch Sorptionsvorgänge	227
22.3.5.	Entgiftung von Wasser	230
	Kontrollfragen	233
	Literaturhinweise	234

22. Physikalische Entgiftung

Die physikalische Entgiftung besteht darin, die von einer vergifteten Oberfläche oder einem vergifteten Medium (Gummi, Textilien, Holz usw.) ausgehende Gefahr mit Hilfe physikalischer Methoden zu beseitigen. Der Kampfstoff, der sich auf der Oberfläche und (oder) in dem Medium befindet, wird dabei von der Oberfläche und (oder) aus dem Medium entfernt; er verändert seine chemische Struktur jedoch nicht.

Die für die physikalische Entgiftung anwendbaren Mittel und Methoden sind in Tabelle 20.2 zusammengestellt. Allgemein läßt sich feststellen, daß der Kampfstoff bei der physikalischen Entgiftung in das Entgiftungsmittel übergeht. Das bedeutet, daß die Entgiftungsmittel (Lösungsmittel, Waschlösungen, Adsorptionsmittel) nach ihrem Einsatz für die Entgiftung den menschlichen oder tierischen Organismus gefährden können.

Daraus ergibt sich in den meisten Fällen die Notwendigkeit, an die physikalische Entgiftung eine chemische Entgiftung anzuschließen oder beide Entgiftungsarten unmittelbar zu kombinieren. Im Kapitel 20. wird bereits darauf hingewiesen, daß die chemische Entgiftung ohne physikalische Prozesse oder ohne physikalische Unterstützung der Reaktion nicht denkbar ist. Die im Kapitel 21. aufgezählten Nachteile der verschiedensten Entgiftungsstoffe lassen diese Notwendigkeit besonders deutlich erscheinen.

Die Durchführung der Entgiftung unter ausschließlicher Anwendung physikalischer Methoden ist jedoch trotz der soeben betrachteten Zusammenhänge und Probleme in einigen Fällen üblich und zweckmäßig (Entgiftung von Luft mit Adsorptionsmitteln, Entgiftung von Oberflächen mit Hilfe von Heißluft oder Verbrennungsgasen). Im folgenden werden die Mittel und Methoden der physikalischen Entgiftung unabhängig davon behandelt, ob sie selbständig oder in erster Linie kombiniert mit chemischen Mitteln und Methoden eingesetzt werden.

22.1. Entgiftung durch Lösen

Lösungen sind feste oder flüssige homogene Gemische von Stoffen, die unter Normalbedingungen fest, flüssig oder gasförmig auftreten.

Für die Entgiftung interessiert in erster Linie der Prozeß des Auflösens fester und flüssiger organischer oder auch anorganischer Substanzen in Flüssigkeiten. Die Flüssigkeit, die den zu lösenden Stoff aufnimmt, wird als Lösungsmittel bezeichnet.
Allgemein gilt, daß sich eine Lösung um so leichter bildet, je mehr sich die Polaritäten der beteiligten Stoffe gleichen.

Die wichtigsten Lösungsmittel und Lösungsmittelgruppen lassen sich nach ihrer Polarität einteilen in:

- unpolare Lösungsmittel, z. B.
  - aliphatische Kohlenwasserstoffe,
  - aromatische Kohlenwasserstoffe und
  - halogenierte Kohlenwasserstoffe;

  ihre Dielektrizitätskonstanten sind kleiner als 10;
- polare Lösungsmittel, z. B.
  - Alkohole,
  - Aminoalkohole,
  - Amine,
  - Azetonitril,
  - Dimethylformamid,
  - Nitromethan,
  - Azeton und
  - Ammoniak;

  ihre Dielektrizitätskonstanten liegen zwischen 10 und 40;
- stark polare Lösungsmittel, z. B.
  - Wasserstoffperoxid,
  - Wasser und
  - Dimethylsulfoxid;

  ihre Dielektrizitätskonstanten liegen über 40.

Für die wichtigsten Kampfstoffe läßt sich ein Anstieg der Polarität in dieser Reihenfolge annehmen: Stickstoffyperit, Yperit, Soman, Sarin, V-Kampfstoffe.
Stellt man die Eigenschaften der Kampfstoffe denen der Lösungsmittel gegenüber, so ergibt sich folgendes:
- In Wasser sind die V-Kampfstoffe teilweise und das Sarin völlig löslich.
- Soman, Yperit und Stickstoffyperit (freie Basen) lösen sich in Wasser sehr schlecht.
- In Alkoholen sind die V-Kampfstoffe, Sarin und Soman gut löslich, die Yperite dagegen weniger gut.
- Alle Kampfstoffe sind in halogenierten Kohlenwasserstoffen gut bis sehr gut, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen jedoch weniger gut löslich.

Die Fähigkeit der organischen Lösungsmittel, die Kampfstoffe zu lösen, kommt sowohl bei ihrer Anwendung in Entgiftungsflüssigkeiten als auch bei ihrer Verwendung zum Entgiften durch Lösen zur Wirkung.
Wie im Kapitel 21. deutlich wird, eignen sich für Entgiftungsflüssigkeiten, die durch nukleophile Substitution entgiften sollen, besonders Wasser, Alkohole und Amine als

Lösungsmittel. In diese Gruppe der Lösungsmittel, die durch ihre nukleophilen Eigenschaften wie durch ihre Fähigkeit, Anionen elektrophil zu binden (Wasserstoffbrückenbindung), wirksam sind, gehören auch die Karbonsäuren.
Für die Anwendung aktivchlorhaltiger organischer Entgiftungsstoffe eignen sich dagegen nur Lösungsmittel, die gegen Oxydationseinflüsse hinreichend beständig sind.
Das sind hauptsächlich die halogenierten Kohlenwasserstoffe. Auf Grund ihrer guten Beständigkeit sollten jedoch auch das Azetonitril, CH_3CN, und das Nitromethan, CH_3NO_2, mehr oder weniger dafür in Frage kommen.
Als Lösungsmittel, die vorwiegend für die physikalische Entgiftung in Betracht zu ziehen sind (also zum Herstellen von Entgiftungsflüssigkeiten wenig geeignet sind), verbleiben die Kohlenwasserstoffe, die Äther und das Dimethylformamid.
Einige Lösungsmittel sind in der Lage, die Fähigkeit wäßriger Entgiftungsflüssigkeiten zum Lösen von Kampfstoffen zu erhöhen. Davon wird auch beim Zusatz von Alkoholen zu Alkalilaugen oder Alkalisulfidlösungen Gebrauch gemacht.
Auch Azetonitril (Äthansäurenitril), Dimethylsulfoxid und Dioxan haben diese Eigenschaft.
Diese Lösungsmittel haben eine Polarität, die zwischen der des Wassers und der von wenig polaren, in Wasser schwerlöslichen Kampfstoffen liegt. Sie mischen sich mit beiden Komponenten gut, vermitteln dadurch die Mischbarkeit des unpolaren Stoffes mit dem stark polaren Lösungsmittel und werden deshalb als Lösungsvermittler bezeichnet. Es sei vermerkt, daß solche Lösungsmittel wie Dioxan, Azetonitril, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid relativ teuer sind. Der Preis dürfte ihrer breiten Anwendung in der Entgiftungspraxis entgegenstehen.
Die chlorierten Kohlenwasserstoffe sowie die niederen Alkohole haben dagegen geringe Preise. Ihrer Verwendung steht von dieser Seite her nichts im Wege. Jedoch sind einige unangenehme Eigenschaften, wie die leichte Entflammbarkeit der Alkohole sowie die zum Teil erhebliche Toxizität der chlorierten Kohlenwasserstoffe und des Methanols, unbedingt zu berücksichtigen.

Um die Brandgefährlichkeit brennbarer Lösungsmittel bzw. Flüssigkeiten zu charakterisieren, werden sie in Gefahrenklassen eingeteilt.

Gefahrenklasse A

Dazu gehören Flüssigkeiten und Mischungen oder Lösungen, die sich mit Wasser nicht oder nur teilweise vermischen lassen.

Gefahrenklasse B

Dazu gehören Flüssigkeiten usw., die sich mit Wasser in beliebigem Verhältnis vermischen lassen.
Die Gefahrenklassen werden weiter unterteilt in
- **A I** bzw. **B I**, wenn ihr Flammpunkt unter 21 °C liegt,
- **A II** bzw. **B II**, wenn ihr Flammpunkt im Bereich von 21 bis 55 °C liegt, und in
- **A III** bzw. **B III**, wenn ihr Flammpunkt zwischen 55 °C und 100 °C liegt.

Man ist bestrebt, zur Entgiftung möglichst wenig feuergefährliche Lösungsmittel einzusetzen. Allerdings stehen diese kaum zur Verfügung, und meist sind es dann solche, die keine guten Lösungseigenschaften besitzen. Deshalb ist es fast unumgänglich, leicht brennbare Lösungsmittel sowohl zur physikalischen Entgiftung als auch zur Herstellung von Entgiftungsflüssigkeiten einzusetzen. Im Prinzip wird man solche auswählen, deren Zündtemperaturen möglichst hoch liegen. So haben Methanol, Benzol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Aminoalkohole und auch die meisten Amine Zündtemperaturen über 400 °C, während bei Benzin und Dieselkraftstoff die Zündtemperaturen zwischen 200 °C und 300 °C liegen.

22.1.1. Eigenschaften wichtiger Lösungsmittel

22.1.1.1. Dichloräthan

Dichloräthan ist eine farblose Flüssigkeit mit einem süßlichen, chloroformartigen Geruch.
Die Siedetemperatur liegt bei 83 bis 84 °C, die Erstarrungstemperatur bei −35 °C, die Selbstentzündungstemperatur (mit Luft) bei 449 °C, der Flammpunkt bei 18 °C, die Dichte beträgt bei 20 °C 1,25 $g \cdot cm^{-3}$ und der Dampfdruck 62 Torr. Die Explosionsgrenze (mit Luft) beträgt 6,1 bis 16,9 Vol.-%.

Die Herstellung von Dichloräthan erfolgt durch Chlorieren von Äthylen. Als Nebenprodukt entsteht dabei Trichloräthan.

Dichloräthan ist bei 20 °C zu 0,1% in Wasser löslich. In Dichloräthan sind 0,5% Wasser löslich. Das Wasser reagiert mit dem Lösungsmittel langsam unter Bildung von Salzsäure.

$$ClCH_2CH_2Cl + H_2O \rightarrow ClCH_2CH_2OH + HCl \qquad (22.1)$$

Da Dichloräthan in Eisenfässern gelagert wird, die gegen die Einwirkung von Salzsäure sehr empfindlich sind, darf in das Lösungsmittel keine Feuchtigkeit gelangen. Auf die Dauer sind jedoch Korrosionserscheinungen an Dichloräthanfässern bei fehlender Stabilisierung kaum zu umgehen. Es empfiehlt sich deshalb, um ein Festrosten der Verschlüsse zu vermeiden, diese von Zeit zu Zeit zu öffnen oder zu bewegen. Dichloräthan und andere chlorierte Kohlenwasserstoffe lassen sich durch Zusatz von Alkylaminen und Alkoholen oder Phenolen stabilisieren. Zusatz von 0,01 bis 1% sind ausreichend. Weitere Stabilisierungsmittel sind Diphenylamin, Diisopropylamin oder eine Lösung von Thymolphtalein in Triäthylamin.
Dichloräthan ist ein starkes Gift. Es muß unbedingt vermieden werden, die Dämpfe des Lösungsmittels einzuatmen. Die Substanz schädigt das Nervensystem sowie die Leber und das Herz.
Bei Vergiftungen ist der Betroffene sofort einem Arzt vorzustellen. Arbeiten mit Dichloräthan sind unter voller Schutzausrüstung vorzunehmen.

22.1.1.2. Tetrachlormethan

Tetrachlormethan oder Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, ist eine farblose, süßlich riechende Flüssigkeit, die bei 77 °C siedet, bei −24 °C fest wird und eine Dichte von 1,59 g · cm^{-3} hat.

Das Lösungsmittel wird durch Chlorieren von Methan oder durch Chlorierung von Schwefelkohlenstoff in Anwesenheit von Schwefel oder Schwefeldichlorid hergestellt.

Da die Löslichkeit der Entgiftungsstoffe (Dichloramin, Hexachlormelamin) in Tetrachlormethan bei niedrigen Temperaturen stark zurückgeht, ist dieses Lösungsmittel nicht für den Wintereinsatz geeignet. Andererseits bieten Lösungen auf der Basis von Tetrachlormethan den Vorteil, daß die Chloramine in ihnen ihren Aktivchlorgehalt langsamer verlieren als in Dichloräthan.
Da sich im Tetrachlormethan keine Atome befinden, die dem Angriff durch Aktivchlorverbindungen unterliegen, ist dieses Verhalten ohne weiteres verständlich.
Unter Licht- oder Hitzeeinwirkung kann sich Tetrachlormethandampf unter Bildung von Phosgen zersetzen.

22.1.1.3. Methanol und Äthanol

Die beiden Alkohole, Methanol und Äthanol, sind farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeiten. Methanol siedet bei 65 bis 66 °C, Äthanol bei 78 °C. Entsprechend ihrer Polarität, sind beide Alkohole mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Methanol entflammt (wenn eine Flamme darüber geführt wird) bei 6,5 °C und Äthanol bei 12 °C.

Methanol wird in großen Mengen synthetisch aus Wassergas erzeugt. Die Äthanolgewinnung erfolgt auch heute noch zum großen Teil durch Gärung.

Die physiologische Wirkung beider Alkohole unterscheidet sich stark voneinander. Während Äthanol als relativ ungiftig bezeichnet werden kann, ist Methanol ein starkes Gift, das unter Umständen zur Erblindung oder zum Tode führt (die tödliche Dosis für einen Menschen beträgt etwa 10 g). Bereits von den Methanoldämpfen können erhebliche Gefahren ausgehen. Auch die Resorption durch die Haut ist möglich. Beim Umgang mit Methanol ist deshalb die Schutzausrüstung zu tragen.
Auf Grund der guten Mischbarkeit mit Wasser und der relativ geringen Herstellungskosten eignen sich Methanol und Äthanol gut als Frostschutzzusätze für wäßrige Entgiftungs- und Entaktivierungsflüssigkeiten.

22.1.1.4. Aminoalkohole

Aminoalkohole werden zur Herstellung wäßriger und nichtwäßriger universell wirkender Entgiftungsflüssigkeiten verwendet. Für wäßrige Entgiftungsflüssigkeiten eignen

sie sich nicht nur wegen ihrer hohen Basizität (vgl. Abschn. 21.2.6.4.), sondern auch wegen ihrer gefrierpunktserniedrigenden Wirkung. Zusammen mit Trichloräthylen oder Dichloräthan können sie für die Entgiftung von Bekleidung durch Extraktion Verwendung finden, um Kampfstoffe des Sarintyps gleichzeitig mit dem Extraktionsprozeß chemisch zu zerstören.

In Betracht kommen vor allem das Monoäthanolamin, $H_2NCH_2CH_2OH$, und das Dimethylaminoäthanol, $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$, da diese flüssig und nicht zu viskos sind. Beides sind farblose bis gelbliche Flüssigkeiten mit fischartigem Geruch. Monoäthanolamin hat eine Dichte von 1,02 $g \cdot cm^{-3}$, das Dimethylaminoäthanol von 0,89 $g \cdot cm^{-3}$.

Sie lösen sich gut in Wasser, Alkoholen und halogenierten Kohlenwasserstoffen, in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen praktisch nicht.

Es sind gute Lösungsmittel für fast alle Kampfstoffe und lassen sich auch in dieser Form zur Entgiftung verwenden.

22.1.1.5. Andere Lösungsmittel

Ähnlich wie Dichloräthan und Tetrachlormethan lassen sich die Lösungsmittel Chloroform, $CHCl_3$, Trichloräthylen, $ClCH = CCl_2$, und Tetrachloräthan, $Cl_2CHCHCl_2$, einsetzen. Die Siedepunkte betragen für Chloroform 61 bis 62 °C, Trichloräthylen 87 °C und Tetrachloräthan 146 °C.

Diese Lösungsmittel sind ebenso gesundheitsschädlich wie das Dichloräthan. Die chlorierten Kohlenwasserstoffe mit einem Wasserstoffatom je Kohlenstoffatom werden im allgemeinen als unbrennbar bezeichnet. Besser wäre es jedoch, sie als schwerbrennbar zu bezeichnen, denn bei genügend hohen Temperaturen sind auch diese Flüssigkeiten, mit Ausnahme der vollständig chlorierten Verbindungen, brennbar.

Beim Brennen chlorierter Kohlenwasserstoffe ist mit starker Rauchentwicklung zu rechnen. Bei der unvollständigen Verbrennung von chlorierten Kohlenwasserstoffen ist außerdem die Bildung von Phosgen zu erwarten.

Auf die vielen anderen in der chemischen Industrie oder im täglichen Leben verwendeten Lösungsmittel soll hier nicht weiter eingegangen werden. An Hand der eingangs dargelegten Prinzipien ist von Fall zu Fall festzulegen, inwiefern sich ein zur Verfügung stehendes Lösungsmittel für eine gegebene Aufgabe eignet. Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß es zwar als das Nächstliegende erscheint, für Entgiftungsaufgaben Treibstoffe einzusetzen, daß jedoch von einer solchen Arbeitsweise große Gefahren ausgehen.

Außerdem muß auch damit gerechnet werden, daß Treibstoffe nicht gerade im Überfluß zur Verfügung stehen.

Der Entgiftung durch Lösen kann deshalb (ausgenommen sind die beiden genannten speziellen Anwendungsarten) als selbständige Entgiftungsart nur eine untergeordnete Rolle beigemessen werden.

22.1.2. Entgiftung von Oberflächen durch Lösen

Das Entgiften von Oberflächen durch Lösen ist nur dann zweckmäßig, wenn keine geeigneten Entgiftungsflüssigkeiten zur Verfügung stehen oder wenn die Beschaffenheit der zu entgiftenden Objekte das Behandeln mit relativ stark korrodierend wirkenden Mitteln ausschließt. Dieser Fall kann eintreten bei der Entgiftung von Flugzeugtechnik sowie optischen und elektrischen Geräten.
Es ist relativ schwierig, durch Lösen die maximal zulässigen Restvergiftungsdichten zu erreichen.
Da bei hochtoxischen Kampfstoffen diese Werte sehr niedrig liegen, ist dort eine besonders gründliche Behandlung notwendig. Unter Umständen kann es erforderlich sein, die Behandlung auf Grund der Ergebnisse einer analytischen Kontrolle zu wiederholen. Die Eignung der verschiedenen Mittel nimmt in folgender Reihe ab:

halogenierte Kohlenwasserstoffe	Vergaserkraftstoff
Äthanol	Dieselkraftstoff
Methanol	Düsentreibstoff

Besondere Schwierigkeiten bereitet es, Kampfstoffe von lackierten oder gewachsten Oberflächen vollständig zu entfernen.
Während die meisten organischen Lösungsmittel in der Lage sind, Wachsschichten und damit den in diese gedrungenen Kampfstoff zu beseitigen, werden Lackschichten bei kurzzeitiger Behandlung lediglich von chlorierten Kohlenwasserstoffen aufgelöst (bei tiefen Temperaturen geht diese Wirkung stark zurück). Durch wiederholtes Abreiben einer lackierten Fläche mit einem anderen Lösungsmittel besteht jedoch die Möglichkeit, den Kampfstoff weitgehend aus dem Lack herauszulösen.
Besonders muß beachtet werden, daß die Lösungsmittel nach der Entgiftung den Kampfstoff unverändert enthalten. Wird mit Lösungsmitteln entgiftet, weil keine oder keine wirksamen Entgiftungsstoffe zur Verfügung stehen, so kommt für die Entgiftung des im Lösungsmittel enthaltenen Kampfstoffs nur das Abbrennen des vergifteten Lösungsmittels in Frage, vorausgesetzt, es handelt sich nicht um chlorierte Kohlenwasserstoffe.
Jedenfalls sollte vermieden werden, vergiftete Lösungsmittel und überhaupt mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel im Erdboden versickern zu lassen, denn die von diesen Mitteln ausgehenden Gefahren sind durch das Versickern längst nicht beseitigt.
Außerdem gilt es zu beachten, daß verschiedene Lösungsmittel die Beständigkeit der Schutzbekleidung gegen chemische Kampfstoffe stark vermindern. Das trifft besonders für chlorierte Kohlenwasserstoffe zu.

22.1.3. Extraktionsmethoden für die Bekleidungsentgiftung

Das Prinzip der Bekleidungsextraktion besteht im Herauslösen der Kampfstoffe aus der Bekleidung. Durch erhöhte Temperatur wird dieser Prozeß unterstützt. Bereits Temperaturen von 50 bis 60 °C sind ausreichend, um eine genügende Wirkung zu erzielen. Als Lösungsmittel kommen die gleichen in Frage, wie sie bei der Bekleidungsreinigung («chemische Reinigung») verwendet werden, d.h. verschiedene Benzinfraktionen und chlorierte Kohlenwasserstoffe. Erfahrungsgemäß sind Benzine für empfindliche Textilmaterialien wie Dederon gut geeignet, während chlorierte Kohlenwasserstoffe Schädigungen hervorrufen können. Da jedoch die chlorierten Kohlenwasserstoffe die günstigsten Lösungseigenschaften haben, empfiehlt es sich, in erster Linie diese zu verwenden (Trichloräthylen oder Dichloräthan). Hochsiedende Kampfstoffe wie Yperit und die V-Kampfstoffe lassen sich auf Grund der Siedepunktdifferenzen von diesen Lösungsmitteln leicht wieder abtrennen. Die Kampfstoffe des Sarintyps dagegen sind in ungiftige Verbindungen zu überführen, da ihre Dampfdrücke zu hoch liegen. Monoäthanolaminzusätze von etwa 0,5% können diese Aufgabe erfüllen. Auch Alkohole sind geeignet. Sie verbessern das Lösungsverhalten gegenüber polaren Verbindungen wie Sarin.
Die Extraktionsverfahren können in herkömmlichen Textilreinigungsbetrieben angewandt werden, lassen sich aber auch in fahrbaren Anlagen realisieren. Im Durchschnitt ist bei diesen Verfahren mit einem Verbrauch von etwa 0,2 bis 0,5 kg Lösungsmittel je Kilogramm Textilien zu rechnen.
Der Lösungsmittelverbrauch ergibt sich daraus, daß dem entgifteten Material nach dem Extraktionsprozeß noch etwas Lösungsmittel anhaftet und daß bei der Aufbereitung des vergifteten Lösungsmittels ein Teil verlorengeht.
Es versteht sich von selbst, daß gummierte Bekleidung, vornehmlich also Schutzbekleidung, nach diesen Methoden nicht behandelt werden darf.

22.2. Entgiftung durch Waschen

Für die Entgiftung spezieller technischer Kampfmittel, Anlagen und Geräte sind die meisten Entgiftungsflüssigkeiten wegen ihrer starken Aggressivität nicht geeignet. Die Entfernung der Kampfstoffe von derartigen Objekten wird deshalb meist durch Abwaschen erfolgen. Die beträchtliche Zahl von Spezialtechnik in den Armeen unterstreicht die zunehmende Bedeutung des Waschprozesses für die Spezialbehandlung. Die meisten Armeen verfügen darum auch in ihrer Ausrüstung über Mittel, die den zur Entgiftung erforderlichen Waschеffekt herbeiführen bzw. fördern sollen. Die Waschentgiftung der Spezialtechnik ist im Prinzip ein spezieller Fall normaler Reinigungsprozeduren. Die Kampfstoffe werden hierbei kaum zerstört.
Durch den Waschprozeß lassen sich chemische Kampfstoffe aus der Bekleidung und ähnlichem entfernen und bei Einhaltung bestimmter Bedingungen zerstören. Die Tech-

nologie der Bekleidungsentgiftung mittels des Naßwaschverfahrens entspricht der normalen Wäschereipraxis. Die Unterschiede bestehen lediglich darin, daß die Organisation gewisse Sicherheitsmaßnahmen einschließt, daß unter anderem durch Zusätze von alkalisch reagierenden Mitteln die bei der Hydrolyse der Kampfstoffe frei werdenden Säuren neutralisiert werden und anderes mehr.

Die Wirkung der Waschmittellösungen geht von den Eigenschaften grenzflächenaktiver Stoffe (gleich Tenside) aus, sich in Lösungsmitteln so zu verteilen, daß ihre Konzentration an der Phasengrenze höher ist als im Innern der Lösung. Damit ist auch bei großer Verdünnung eine beträchtliche Erniedrigung der Grenz- bzw. Oberflächenspannung zwischen den verschiedenen Phasen verbunden.

Die Oberflächenspannung ist ein spezieller Fall der Grenzflächenspannung. Sie ist eine typische Eigenschaft von Flüssigkeiten an der Phasengrenze Flüssigkeit–Gas und hat ihre Ursache in der Kohäsion der Moleküle. Die Moleküle besitzen an der Flüssigkeitsoberfläche eine größere potentielle Energie als innerhalb der Flüssigkeit. Deshalb tritt bedingt eine Kraft auf, die entlang der Oberfläche läuft. Da jedes System bestrebt ist, den energieärmsten Zustand einzunehmen, verkleinern sich die Oberflächen der Flüssigkeiten. Um aber die Oberfläche zu vergrößern, bedarf es eines Aufwandes an Arbeit, mit der die an den Oberflächen herrschenden Kräfte überwunden werden. Zugleich erhöht sich damit die Oberflächenenergie. Die Arbeit W, die zur Bildung von 1 cm^2 neue Oberfläche A erforderlich ist, wird als spezifische Oberflächenspannung

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} \tag{22.2}$$

bezeichnet und in dyn · cm^{-1} bzw., bezogen auf 1 m^2 Oberfläche, auch in N · m^{-2} angegeben. Da die an der Flüssigkeitsoberfläche auftretende Energie als eine spezifische Oberflächenenergie betrachtet werden kann, wird sie mit gleichem Zahlenwert auch in erg · cm^{-2} angegeben.

Die Grenzflächenspannungen sind abhängig von der Natur der Stoffe. Die meisten organischen und anorganischen Flüssigkeiten haben Oberflächenspannungen in der Größenordnung von etwa 10 bis 50 dyn · cm^{-1}, mit Ausnahme des stark polaren Lösungsmittels Wasser (vgl. Tab. 22.1).

Für die Praxis interessiert zur Beurteilung von Waschelfekten die jeweilige Oberflächen-

Tabelle 22.1 Oberflächenspannungen von Lösungsmitteln und chemischen Kampfstoffen bei 20 °C in dyn · cm^{-1}

Wasser	72,8	S-Yperit	42,88
Benzol	28,9	N-Yperit	41,14
Azeton	23,7	Lewisit	42,80
Methanol	22,6	Sarin	26,65
Äthanol	22,3	Soman	26,51

spannung und ihre Temperaturabhängigkeit. Mit zunehmender Temperatur werden natürlicherweise die Kohäsionskräfte geschwächt, und damit nimmt die Oberflächenspannung ab. Sie beträgt z. B. von Wasser bei 50 °C 67,8 und bei 100 °C 58,8 dyn · cm^{-1}. Grundsätzlich ist es deshalb immer zweckmäßig, Wasch- und Entgiftungsflüssigkeiten warm anzuwenden.

Die an Oberflächen wirkenden Kräfte verhindern das Eindringen unpolarer Moleküle und sind auch für die Benetzbarkeit fester Oberflächen entscheidend.

Die Reinigung von Oberflächen, auf denen sich Fette oder ähnliche unpolare Substanzen befinden, ist demzufolge mit reinem Wasser nicht möglich. Da keine andere Flüssigkeit im gleichen Umfang wie Wasser für Reinigungszwecke zur Verfügung steht, kommt es darauf an, Möglichkeiten zur Senkung der Oberflächenspannung des Wassers zu finden. Neben der Erhöhung der Temperatur läßt sich das am besten durch Zusatz von grenzflächenaktiven Substanzen erreichen.

Die Ursache für die Erniedrigung der Oberflächenspannung liegt im Bau der Tensidmoleküle, die aus hydrophilen (wasserfreundlichen, allgemein lipophilen, gleich lösungsmittelfreundlichen) und hydrophoben (wasserabweisenden, allgemein lipophoben, gleich lösungsmittelabweisenden) Teilen zusammengesetzt sind. So bestehen die herkömmlichen Seifen aus der polaren, hydrophilen Karboxylgruppe $-COO^{\ominus}$ und dem hydrophoben Alkylrest $CH_3(CH_2)_{13}CH_2-$.

Die Voraussetzung für die Verwendung grenzflächenaktiver Substanzen in Waschlösungen ist ihre Wasserlöslichkeit, die durch Ionenbildung oder Hydratisierung erfolgt. Durch die hydrophilen und -phoben Gruppen entstehen an den Grenzflächen besondere Bedingungen. Hier erfolgt eine Ordnung, indem die hydrophoben Teile zur angrenzenden Phase (hier Luft als Gas) und die hydrophilen Teile zum Wasser ausgerichtet werden (s. Bild 22.1). Durch die Adsorption der Tensidmoleküle an der Flüssigkeitsoberfläche bildet sich eine monomolekulare Schicht, und die Festigkeit der Wasseroberfläche vermindert sich. Daraus resultieren die Wascheffekte, bessere Benetzbarkeit, Schaumbildung, Emulsierbarkeit und andere Grenzflächenerscheinungen.

22.2.1. Tenside

Tenside sind grenzflächenaktive Stoffe, für die man auch die Begriffe kapillaraktive, waschaktive Substanzen, Detergentien und, sofern es rein synthetische Produkte sind, Syndets verwendet. Ihre wichtigsten hydrophilen Gruppen sind: $-COONa$, $-SO_3Na$, $-OPO(ONa)_2$, $-NH_2 \cdot HCl$, $\overset{\oplus}{N}R_3Cl^{\ominus}$, $-\overset{\oplus}{O}-$. Der hydrophobe Teil besteht meist aus Kohlenstoffketten mit C_8—C_{18}, die verzweigt oder durch Heteroatome unterbrochen sind, oder aus Arylen.

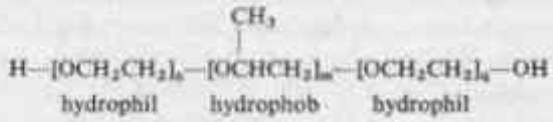
Bild 22.1 Anreicherung der Tenside an der Wasseroberfläche

Nach der Ladung, die das grenzflächenaktive Ion nach der Dissoziation in wäßriger Lösung trägt, wird in anion- und in kationaktive Tenside unterschieden. Nichtdissoziierende Substanzen bezeichnet man als nichtionogene Tenside.
In Tabelle 22.2 sind die wichtigsten und gebräuchlichsten grenzflächenaktiven Substanzgruppen angeführt. Aus ökonomischen Gründen enthalten die im Handel befindlichen Waschmittel hauptsächlich Alkylbenzolsulfonate (ABS), z.B. das durch Sulfonierung von Dodekylbenzol erhaltene, in der Alkylgruppe stark verzweigte

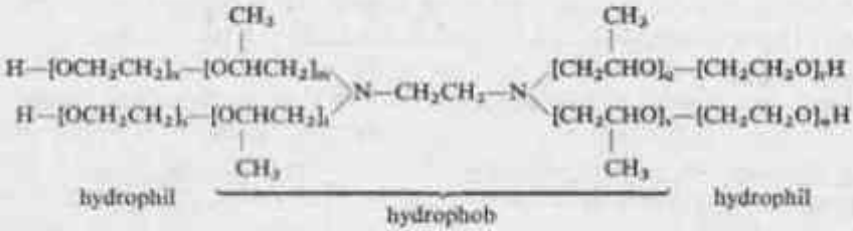
Tabelle 22.2 Ausgewählte Tenside

	Formel	Beispiele
anionaktive Tenside		
Alkaliseifen	$RCOONa(K)$	Kern-, Schmier-, Leimseifen
Fettalkoholsulfate (primäre Alkylsulfate)	$RO{-}SO_3Na$	Gardinol, Fewa, Texapon, Cyclanon
sekundäre Alkylsulfate	$R(R)CHO{-}SO_3Na$	Teepol
primäre Alkylsulfonate	$R{-}CH_2SO_3Na$	E 30
sekundäre Alkylsulfonate	$R(R')CH{-}SO_3Na$	Mersolate
Sulfate substituierter Polyglykoläther	$RCOO(CH_2O)_nSO_3Na$ $RNH(CH_2O)_nSO_3Na$	
Alkylbenzolsulfonate		Igepal NA, Sulfanol R Baopal NA, Rodapon Marlon
Dialkylnaphthalinsulfonate		Nekale, Bevekale, Präwozell N-BX, trocken
Alkylsulfaminoessigsäure	$R{-}SO_2NH{-}CH_2COONa$	Emulphor
kationaktive Tenside		
tertiäre und quartäre Ammoniumsalze	$R(R')(R'')N^+{-}RX^-$	Sapamine, Hydramon
nichtionogene Tenside		
	$(n = 4\text{–}20)$	
Fettsäurepolyglykolester	$RCOO(CH_2CH_2O)_nH$	Emulphor A, Saval S
Fettalkoholpolyglykoläther	$RCH_2O(CH_2CH_2O)_nH$	Emulphor O, Nekanil O, Peregal O
Alkylphenolpolyglykoläther		Igepal, Peral, Präwozell W-ON 100

Dodekylbenzolsulfonat. In letzter Zeit gewinnen die biologisch leichter abbaubaren linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS) immer mehr Bedeutung. Sie werden durch Alkylierung von Benzol mit n-Alkylchloriden oder n-Olefinen erhalten.
In vielen Bereichen finden in stärkerem Maße Polyäther vom Typ der Pluronics (22.3) bzw. Tetronics (23.2a) Anwendung.



(22.3)



(22.3a)

Der hydrophobe Teil, das Polypropylenglykol in (22.3) bzw. das durch vier Polypropylenglykolreste substituierte Äthylendiamin in (22.3a), wird in diesen Verbindungen durch die Addition von Äthylenoxid wasserlöslich gemacht. Diese Substanzen haben mittlere Molmassen von 2000–8000.
Am stärksten wird die Grenzflächenspannung durch fluorhaltige Tenside verringert. Eine vollständige Substitution von Wasserstoffatomen am Kohlenstoff durch Fluor (gleich Perfluorierung) führt zu extremen Änderungen der Moleküleigenschaften. Perfluorkarbonsäuren dissoziieren stärker als die entsprechenden Karbonsäuren. Die fluorierten Tenside sind chemisch und thermisch sehr stabil, gegenwärtig in der Herstellung aber noch sehr teuer und finden daher für spezielle Zwecke Verwendung, z. B. als Netzmittel in konzentrierter Schwefelsäure.

Eigenschaften ausgewählter Tenside

Alkaliseifen finden auf Grund ihrer günstigen Feststoffeigenschaften überwiegend für die Stückseifenherstellung Verwendung. Sie haben ein gutes Netz- und Emulgiervermögen, ihre Wasserlöslichkeit ist ausreichend, in Wasser verläuft eine alkalische Reaktion. Nachteilig ist ihre ungenügende Wasserhärte- und Säurebeständigkeit. Für die Textilreinigung eignen sie sich nur nach vorheriger Wasserenthärtung (z. B. mit Soda).
Synthetische Waschmittel besitzen im allgemeinen bessere Eigenschaften. So zeichnen sich die Fettalkoholsulfonate durch eine gute Wasserlöslichkeit, hohe Waschkraft, gute Beständigkeit gegen die Wasserhärte und durch neutrale Reaktion in Wasser aus. Nachteilig ist ihre ungenügende Kochfestigkeit.

Die sekundären Alkylsulfate verhalten sich als Wasch- und Reinigungsmittel etwas schlechter, haben aber ein besseres Netzvermögen als Fettalkoholsulfonate.
Die Alkylsulfonate sind gut wasserlöslich, reagieren in Wasser neutral, sind ausreichend härtebeständig und zeichnen sich durch eine große entfettende Wirkung aus, die sich auch günstig für die Entgiftung von technischen Kampfmitteln auswirken würde. Ähnliche Eigenschaften haben die Alkylbenzolsulfonate, die, wie angeführt, in neutralen Waschmitteln die am häufigsten anzutreffenden waschaktiven Substanzen (WAS) sind.
Die Waschkraft der Dialkylnaphthalinsulfonate ist gering. Sie werden vorrangig als Netz-, Schaum- und Dispergiermittel, besonders in der Textilindustrie, eingesetzt.
Nichtionogene Tenside finden als Netz-, Wasch- und Dispergierungsmittel Verwendung. Sie haben in sauren und alkalischen Medien ein gutes Waschvermögen. Ihre Wasserlöslichkeit ist ausreichend. Sie sind wasserhärtebeständig.

Tabelle 22.3 Wichtige Waschmitteltypen

Typ	Kurze Charakterisierung	Beispiele
Fein- und Neutralwaschmittel	bis 35% WAS[1]) Rest: Phosphate, Natriumsulfat und nichtionogene Stoffe; Einsatz vorwiegend bis 50 °C; pH-Wert der Lösung 7 bis 7,8	Fewa
Grob- und Kochwaschmittel	bis 35% WAS[1]) Rest: Soda, Silikate, komplexe Phosphate, Natriumsulfat und nichtionogene Stoffe; Einsatz über 50 °C; pH-Wert der Lösung 9 bis 10	Gentina spezial
Universalwaschmittel	durch Gehalt an Natriumbikarbonat liegt der pH-Wert unter 50 °C bei 7 bis 7,5 und steigt mit der Temperatur über 9 (Sodabildung!)	Fay
Schnellwaschmittel	hoher Anteil von milden Oxydationsmitteln (Perborate); pH-Wert ähnlich wie beim Fein- oder Grobwaschmittel	Wok
Abwaschmittel	hoher Anteil WAS[1]) (beispielsweise 10% Mersolat) Rest: Wasser, Polyphosphate und Glykoläther	Fit
Industriereiniger	Alkalische Salze mit WAS[1]) und evtl. desinfizierende Zusätze wie NaOCl	Gr.-Bakto

[1]) WAS = waschaktive Substanz.

Durch Kombination einzelner Substanzen und durch Zusätze weiterer Stoffe lassen sich für die Anwendungsbereiche spezielle Wasch- und Netzmittel zusammenstellen. Tabelle 22.3 enthält Angaben über einige Waschmitteltypen.

Die Waschgrundstoffe sind meistens pastöse hygroskopische Substanzen. Sie kommen zu 10 bis 35% in den im Handel befindlichen Waschmitteln vor. Die zugesetzten Waschhilfsmittel in Form von Phosphaten, Soda, Natriummetasilikat, organischen Komplexbildnern, Karboxymethylzellulose und anderen wirken wasserenthärtend, sollen den pH-Wert und die Oberflächenspannung korrigieren, den Wasch- und Schmutzabtrageeffekt erhöhen und die Emulgierbarkeit beeinflussen. Die handelsüblichen Waschmittel werden meist als Pulver hergestellt.

Anionaktive und kationaktive Substanzen können in einem Waschprozeß nicht gemeinsam Verwendung finden, da sie sich in ihrer Wirkung aufheben würden.

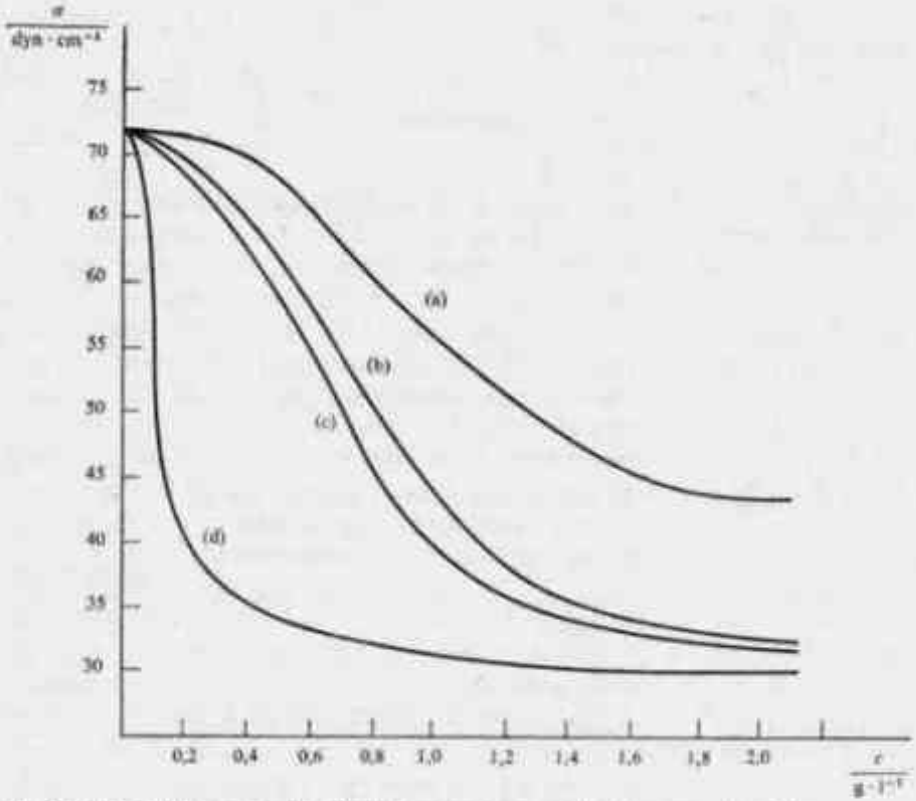


Bild 22.2 Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration bei ausgewählten Tensiden in wäßrigen Lösungen nach GAWALEK
a) Dibutylnaphthalinsulfonat; b) Dodekylbenzolsulfonat; c) sekundäres Alkylsulfonat; d) Alkylphenolpolyglykoläther, nicht sulfatiert

Die durch die grenzflächenaktiven Substanzen bewirkte Abnahme der Oberflächenspannung ist nicht unbegrenzt. An der Flüssigkeitsoberfläche wird nach den Gesetzen der Adsorption (vgl. Abschn. 22.3.) nur eine bestimmte Menge adsorbiert und mit dieser der kleinste Wert der Oberflächenspannung erreicht. Um eine Flüssigkeitsoberfläche mit grenzflächenaktiver Substanz zu sättigen, reichen allgemein 0,5 bis 1‰ wäßrige Lösungen aus (s. Bild 22.2). Höhere Konzentrationen haben keine Änderungen zur Folge und sind nur dann erforderlich, wenn die waschaktive Substanz mit anderen Bestandteilen der wäßrigen Lösung, z. B. in Entgiftungsflüssigkeiten, in Reaktion tritt und möglicherweise inaktiviert wird.
Wie Bild 22.2 zeigt, haben die nichtionogenen Tenside von der Art der Polyglykoläther gegenüber anderen Tensidarten den Vorzug, daß sie durch geringere Konzentrationen die Oberflächenspannung des Wassers stark herabsetzen.
Die Anwendung grenzflächenaktiver Substanzen allein in Lösungen hat für die Spezialbehandlung keine untergeordnete Bedeutung. Entscheidend für den Erfolg der Entgiftung ist die richtige und zweckmäßige Anwendung unter Nutzung aller technischen Hilfsmittel, besonders zur Erwärmung der Waschflüssigkeiten. Dazu gehört auch die wiederholende Behandlung mit der unter Umständen erforderlichen mechanischen Unterstützung. Das bezieht sich sowohl auf die Entgiftung von Technik als auch auf die Entgiftung von Bekleidung und Ausrüstung mit dem Naßwaschverfahren. Darüber hinaus können Tensidzusätze die Wirksamkeit von chemischen Entgiftungsflüssigkeiten wesentlich fördern.
Tensidlösungen sind zugleich Entaktivierungsflüssigkeiten.

22.2.2. Entgiftung von Technik mit Waschlösungen

Die Entgiftung mit Waschlösungen ergibt ähnliche Probleme, wie sie beim Entgiften mit Lösungsmitteln zu erwarten sind. Die Entgiftung ist von mehreren Faktoren abhängig, die im Zusammenhang mit der Beschaffenheit der Oberfläche, der Kampfstoffart, des Verschmutzungsgrades und nicht zuletzt mit den grenzflächenaktiven Eigenschaften des Waschmittels stehen. Es ist dabei ausschlaggebend, wie sich die Kampfstoffe auf den Oberflächen verhalten bzw. wie sie diese benetzen, wie stark die Adhäsion ist.

Die Entfernung der Kampfstoffe von den festen Oberflächen erfordert die Überwindung der zwischen den Phasen wirkenden Adhäsionskräfte. Diese Funktion sollen die Waschlösungen übernehmen, indem sie in diesem Phasensystem zur Senkung der Energie beitragen bzw. diese freisetzen helfen.

Bei der Vergiftung von festen Oberflächen durch Kampfstoffe grenzen aneinander die feste Phase (s), eine flüssige Phase (l/der Kampfstoff) und die Gasphase (g). Die Phasengrenzen werden überlagert durch die 3 Grenzflächenspannungen $\sigma_{(s,g)}$, $\sigma_{(l,g)}$ und $\sigma_{(s,l)}$.

Verbleibt der Kampfstoff als Tropfen auf der festen Oberfläche, so hat sich das System wenn man von anderen Faktoren wie Verdunstung, Druck, Temperatur absieht, stabilisiert. Ein Gleichgewicht stellt sich ein, für das die Gleichgewichtsbedingung

$$\sigma_{s,g} = \sigma_{s,l} + \sigma_{l,g} \cdot \cos\vartheta \tag{22.4}$$

erfüllt sein muß, in der ϑ die Größe des Rand- oder Benetzungswinkels zwischen der festen Oberfläche und der Flüssigkeit ist.
Ist der Randwinkel $\vartheta < 90°$, benetzt der Kampfstoff bzw. allgemein eine Flüssigkeit die Oberfläche (vgl. Bild 22.3a).
Eine selbständige Benetzung liegt vor, wenn

$$\sigma_{s,g} = \sigma_{s,l} + \sigma_{l,g} \quad (\text{mit } \vartheta = 0,\ \cos\vartheta = 1) \tag{22.5}$$

ist. Die Benetzung ist unvollständig, wenn

$$\sigma_{s,g} > \sigma_{s,l} \quad (\text{mit } 0 < \vartheta < 90°,\ \cos\vartheta > 0) \tag{22.6}$$

ist. Nicht benetzt wird die feste Oberfläche, wenn

$$\sigma_{s,g} < \sigma_{s,l} \quad (\text{mit } 90° < \vartheta \leqq 180°,\ \cos\vartheta < 0) \tag{22.7}$$

ist (vgl. Bild 22.3b). Die Benetzung einer festen Oberfläche ist demnach nur möglich, wenn sich die Gesamtenergie des Phasensystems verringert.
Bei vollständiger Verteilung einer Flüssigkeit über die gesamte Fläche tritt kein Gleichgewicht ein. Hier gilt

$$\sigma_{s,g} > \sigma_{s,l} + \sigma_{l,g} \tag{22.8}$$

In diesem Fall sind die festen Oberflächen mit flüssigen Oberflächenfilmen überzogen. Man spricht in solchen Fällen von einer Spreitung der Flüssigkeit auf dem Festkörper.
Nach Tabelle 22.1 haben Kampfstoffe Oberflächenenergien unter 50 erg · cm^{-2}. Die

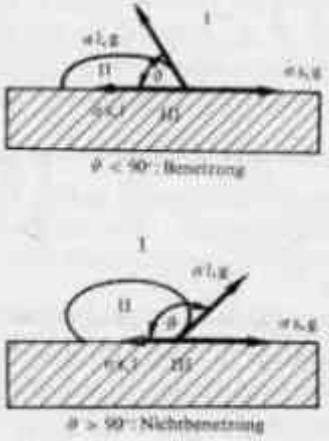


Bild 22.3
Benetzung einer festen Oberfläche (III) durch Flüssigkeitstropfen *l* (II); III: gasförmige Phase *g*

festen Oberflächen von Metallen, Glas usw. weisen je nach ihrer Härte und der Höhe der Schmelzpunkte Oberflächenenergien von 500 bis 5000 erg · cm^{-2}, die von Plaste unter 100 erg · cm^{-2} auf. Daraus resultiert, daß sich die Kampfstoffe auf den energiereichen blanken Metalloberflächen, auch auf Glas, ausbreiten. Bei energieärmeren Oberflächen ist eine Ausbreitung nicht zu erwarten. Das trifft z. B. auf Oberflächen von Farbanstrichen zu, die prinzipiell organischer Natur sind. Je nach der Art des Anstrichs betragen hier die Oberflächenenergien etwa 30 erg · cm^{-2}. ZAHČEK schätzt die kritische Oberflächenspannung militärischer Technik auf weniger als 20 dyn · cm^{-1}.
Schwefelyperit vergiftet gestrichene Oberflächen mit einem relativ großen Randwinkel, während sich Sarin oder Soman wegen seiner geringeren Oberflächenspannung darauf ausbreitet, sofern es als reine Flüssigkeit zur Anwendung kommt.
Um die Kampfstoffe von den Oberflächen zu entfernen, muß die Benetzbarkeit aufgehoben werden. Die für die Ablösung von 1 cm^2 Flüssigkeitsoberfläche von einem festen Körper notwendige Adhäsionsarbeit W_A wird durch die Beziehung

$$W_A = \sigma_{1,g} + \sigma_{1,s} - \sigma_{s,1} \tag{22.9}$$

dargestellt.
Um einen Kampfstoff durch eine Waschlösung oder durch eine beliebige Flüssigkeit verdrängen zu wollen, muß seine Oberflächenspannung σ_1 größer sein als die Summe aus der Grenzflächenspannung zwischen beiden Flüssigkeiten $\sigma_{1,2}$ und der Oberflächenspannung der Waschlösung σ_2. Aus der Beziehung

$$W_{A,1} - W_{A,2} = \Delta W_A = \sigma_1 + (\sigma_2 + \sigma_{1,2}) \tag{22.10}$$

ergibt sich die bei der Verdrängung geleistete Adhäsionsarbeit. Die Verdrängung ist bei einem Randwinkel $\theta = 150°$ ($\cos = -1$) vollständig.
Nach ZAHČEK beträgt die Oberflächenspannung von Yperit $\sigma_1 = 42{,}8$ dyn · cm^{-1}, von einer 2%igen Nekallösung $\sigma_2 = 32{,}12$ dyn · cm^{-1} und die Grenzflächenspannung zwischen Yperit und der Nekallösung $\sigma_{1,2} = 3{,}62$ dyn · cm^{-1}. Da $\sigma_1 > \sigma_{1,2} + \sigma_2$ ist, wird das Yperit durch die Nekallösung von einer festen Oberfläche verdrängt. Durch Wasser wird das Yperit nicht verdrängt, da es eine Oberflächenspannung $\sigma_2 = 72{,}8$ dyn · cm^{-1} hat und die Grenzflächenspannung zwischen dem Yperit und Wasser $\sigma_{1,2} = 28{,}36$ beträgt. Sarin mit seiner geringeren Oberflächenspannung als die der 2%igen Nekallösung wird in diesem Fall nicht verdrängt.
Nach SZCZUCKI und DURKA reichen zur Verdrängung von Yperittropfen auf Stahlflächen bereits Konzentrationen von weniger als 0,2% geeigneter grenzflächenaktiver Substanzen in der Waschlösung aus. Nach den Autoren eignen sich am besten Gemische von anionogenen Alkylbenzolsulfonaten mit R = $C_{12}H_{25}$ mit nichtionogenen Tensiden vom Typ $C_9H_{19}OC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2OH$.
Durch die Waschlösung, die in der Praxis meist nicht erwärmt zur Anwendung kommen würde, findet keine oder nur eine geringe Zerstörung der Kampfstoffe statt. Lediglich der Alkali- und Perboratgehalt verschiedener Waschmittel hat eine gewisse Wirkung.

Durchaus besteht die Gefahr einer erneuten Vergiftung der behandelten Flächen bei Kampfstoffen vom Typ Sarin, deren Moleküle an der Oberfläche des Wassers adsorbiert werden, was die Ursache der verbleibenden Restvergiftung sein kann. Es sei denn, daß durch die Löslichkeit und Emulgierbarkeit eine Anreicherung nicht eintritt. Deshalb kommt es darauf an, die Waschlösung, nachdem sie den Kampfstoff in Form einer Emulsion oder zum Teil auch in gelöster Form (beispielsweise Sarin) aufgenommen hat, gründlich durch Nachwaschen von der Oberfläche zu entfernen und sie anschließend entweder chemisch zu entgiften oder der Selbstentgiftung zu überlassen.

Soll z. B. ein mit Soman vergiftetes Flugzeug entgiftet werden und stehen nur relativ aggressive Entgiftungsstoffe zur Verfügung, so wird man nur waschen und anschließend die abgeflossene Waschlösung chemisch entgiften. Die Entgiftungsstoffe können auch unter der zu entgiftenden Technik ausgestreut werden.

Ähnlich wie den wäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten haftet auch den Waschlösungen der Mangel einer fehlenden Tiefenwirkung an. Es ist deshalb schwierig, durch Waschen die maximal zulässigen Restvergiftungsdichten zu erreichen, wenn der Kampfstoff bereits in die zu behandelnde Oberfläche eingedrungen ist. Die Anwendung von heißen Waschlösungen kann hier als Ausweg dienen. Besonders schwierig ist es, bei den hochtoxischen Kampfstoffen eine vollständige Entgiftung durch Waschen zu erreichen. Unter Umständen muß mit einer mehrmaligen Behandlung der Oberfläche gerechnet werden. Gründliches Bürsten ist dabei unerläßlich.

In Zweifelsfällen wird nach Abschluß der Arbeiten eine analytische Kontrolle des Entgiftungserfolgs notwendig sein.

22.2.3. Entgiftung von Bekleidung mit Waschlösungen

Die vollständige Entgiftung der Bekleidung im Naßwaschverfahren setzt konkrete Waschbedingungen voraus. Für den Entgiftungserfolg, also für die Erreichung der zuverlässigen Restvergiftung, ist ihre Einhaltung notwendig. Die Bekleidungsentgiftung erfolgt in mobilen und stationären Einrichtungen, für die letztgenannten eignen sich Wäschereibetriebe. Notfalls kann eine vollständige Entgiftung in kleineren oder behelfsmäßigen Wascheinrichtungen durchgeführt werden.

Die Waschentgiftung besteht im wesentlichen aus drei Vorgängen: aus der Ablösung bzw. Abhebung des Kampfstoffs von der Faser durch die Wirkung der Tenside, aus der Auflösung bzw. der Diffusion des Kampfstoffs in der Waschflüssigkeit und schließlich aus der chemischen Umsetzung.

Der wichtigste Schritt ist die Ablösung der Kampfstoffe von der Textilfaser, der eigentliche Wascheffekt. Die Gift- und Schmutzteilchen werden von den Tensidmolekülen umlagert. Sie werden gegenüber der Faser gleichgesinnt aufgeladen und abgestoßen,

bzw. es erfolgt eine Ablösung durch Emulgierung. Emulgierbarkeit und Löslichkeit sind von der Natur der Kampfstoffe, der Temperatur, der Verweilzeit und der Turbulenz der Waschflotte abhängig. Durch die Hydrolyse erfolgt die chemische Umsetzung, die durch hohe Temperaturen und ein alkalisches Medium gefördert wird. Sowohl für den Lösungsprozeß als auch für die Hydrolyse ist ein großer Überschuß an Waschflüssigkeit günstig. Man wählt deshalb Flottenverhältnisse von 1 : 7 bis 1 : 10 (gleich auf 1 kg Trockenwäsche 7 bis 10 l Waschflüssigkeit).

Das wichtigste Problem des Naßwaschverfahrens ergibt sich aus der unterschiedlichen Koch- bzw. Temperaturbeständigkeit der einzelnen Textil- und Materialarten. Das erfordert während des Waschprozesses eine gewisse Temperaturkonstanz, die in älteren mobilen Anlagen nicht einzuhalten ist. Man muß beachten, daß die für wärmeempfindliche Materialien erforderlichen geringeren Waschtemperaturen unter Umständen den entgiftenden Waschvorgang, besonders die Umsetzung, verlangsamen. Deshalb sind die anfallenden Bekleidungs- und Ausrüstungsgegenstände nach Waschgutgruppen zu sortieren, die nach einem unterschiedlichen Waschregime behandelt werden. Nach Trebesius und Balling wird in folgende Waschgutgruppen unterteilt:

A: Zellulosematerialien wie Baumwolle und Viskose;

B: Eiweißmaterial wie Naturwolle und -seide bzw. Mischgewebe mit solchen Materialanteilen;

C: Synthesefasern aus Polyester, Polyamid, Polyakrylnitril oder Mischgewebe mit solchen Materialien;

D: Gummimaterialien wie Schutzbekleidung, Gummistiefel und -mäntel.

Zuerst wird die zu entgiftende Bekleidung in einem Vorbad, dann in einem Waschbad und anschließend in mehreren Spülbädern behandelt. Für alle Waschgüter erfolgt das Vorbad nach dem Waschregime: Flottenverhältnis 1 : 9, Zeit 5 min, Temperatur 40 °C und einem Zusatz von 5 g Netzmittel je Kilogramm Waschgut.

Die folgende Tabelle enthält Empfehlungen der Autoren für das Waschbad.

	Waschgutgruppen			
	A	B	C	D
Waschregime				
Flottenverhältnis	1 : 7	1 : 9	1 : 9	1 : 7
Zeit in min	30 ... 40	20 ... 25	20 ... 25	80 ... 90
Temperatur in °C	90	70	70	90
Zusatz g/kg Waschgut				
Alleinwaschmittel	30	–	30	30
Neutralwaschmittel oder	–	25	–	–
Alkali/Klarwaschmittel/Fettlöser	15/20/1	–	10/20	20/20/0,5

Erforderlich sind mindestens 5 Spülbäder mit einem Flottenverhältnis 1 : 9 und Verweilzeiten im ersten Bad von 5 min, in den folgenden je 3 min mit absinkenden Temperaturen.

Bei Vergiftungen durch leicht hydrolysierbare Kampfstoffe, z. B. durch Sarin, sind Waschmittelzusätze nicht unbedingt erforderlich. Auch ist es nicht unbedingt notwendig, Entgiftungsstoffe zuzusetzen. Zweckmäßig sind 2- bis 4%ige Sodazusätze zur Bindung der bei der Hydrolyse verschiedener Kampfstoffe frei werdenden Säuren, ausgenommen bei der Waschgutgruppe D.

Erfolgt die Entgiftung von Bekleidung und Ausrüstung ohne Vorbad und mit nur einer Spüle durch Kochen in nur einem Behälter, so ist es empfehlenswert, die Kochzeiten bis auf eine Stunde, bei der Waschgruppe D bis auf 3 h auszudehnen. Grundsätzlich ist es immer von Vorteil, während des Waschprozesses die Waschlösung so oft wie möglich zu wechseln, besonders dann, wenn bei Temperaturen um 60 bis 70 °C und tiefer gearbeitet werden muß. Nach dem Kochprozeß ist das Waschgut so oft wie möglich mit klarem Wasser zu spülen, um verbliebene Rückstände zu entfernen.

Weitere Möglichkeiten der Entgiftung von Bekleidung und Ausrüstung in mobilen Anlagen mit entsprechenden Kammern bzw. behelfsmäßig in Kammergruben, geeigneten Räumen und ähnlichem bestehen in der Behandlung mit einem Ammoniak-Wasserdampf-Gemisch. Hierzu finden sowohl Lösungen von Ammoniak als auch vom Ammoniumhydrogenkarbonat Verwendung. Dieses Verfahren beruht darauf, daß der Kampfstoff verdampft, durch den Dampf hydrolysiert wird und das Ammoniak die Hydrolyse fördert bzw. hauptsächlich die gebildeten Säuren neutralisiert.

22.3. Entgiftung durch Adsorption

Adsorptionsprozesse sind die Grundlage einiger Vorgänge zur Entgiftung von Luft, Wasser und von Bekleidung und Ausrüstung, z. B. in Atemschutz- und Großraumfiltern, Wasserfilteranlagen oder bei Entgiftungspudern, darüber hinaus auch bei der Verwendung von Tensiden in Waschlösungen, wo sie bekanntlich in der flüssigen Grenzfläche adsorbiert werden.

Die Adsorption ist eine Anreicherung von Teilchen in einem Phasengrenzgebiet zwischen zwei verschiedenen Phasen, z. B. zwischen gasförmigen-festen und flüssigen-festen. Hier ist die Konzentration eines Stoffes größer als innerhalb einer Phase. Der Stoff, der in seiner Grenzfläche einen anderen anreichert, wird mit Adsorptionsmittel (gleich Adsorbens) bezeichnet. Den angereicherten Stoff nennt man Adsorbat.

Die Ursache einer Adsorption ist, daß von den Molekülen Kräfte ausgehen, die an den Phasengrenzschichten nicht abgesättigt sind. Deshalb kann man unter einer Adsorption die Anreicherung eines Adsorbats an der Oberfläche eines Adsorbens als Folge freier Oberflächenkräfte verstehen. Die homogene Verteilung eines aufgenom-

menen Stoffes in einer Phase bezeichnet man im Unterschied zur Adsorption mit Absorption, deshalb gebraucht man sehr oft den Begriff Sorption für alle Vorgänge, die zu einer Stoffaufnahme führen.

Nach der Art der Wechselwirkungen und dem Bindungsverhalten zwischen dem Adsorbens und dem Adsorbat wird in physikalische und in chemische Adsorption unterschieden.

Die physikalische Adsorption beruht auf schwachen VAN-DER-WAALSschen Kräften (gleich VAN-DER-WAALS-Adsorption). Das Adsorbat wird an der Oberfläche des Adsorbens reversibel gebunden. Hierfür ist keine Aktivierungsenergie erforderlich. Die Adsorption vollzieht sich bei entsprechenden Adsorbentien bei tiefen Temperaturen relativ schnell. Die adsorbierte Menge ist dabei von mehreren Faktoren abhängig: von der Größe der Oberfläche des Adsorbens, bei festen Stoffen von der Größe der Poren, von den physikalischen Eigenschaften des Adsorbats und nicht zuletzt von der Temperatur.
Bei der Adsorption von Gasen an feste Oberflächen stellt sich meist ein echtes reversibles Gleichgewicht ein, das durch die Geschwindigkeit der Adsorption und zugleich von der der Desorption bestimmt wird. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt schnell und ist temperatur- und druckabhängig. Mit zunehmender Temperatur wird vom System mehr Adsorbat wieder abgegeben (gleich desorbiert), so daß es bei höheren Temperaturen zu keiner nennenswerten Adsorption mehr kommt (s. Bild 22.6).

Bei konstanter Temperatur kann das Adsorptionsverhalten für viele Adsorbentien mit der Beziehung von LANGMUIR (gleich Adsorptionsisotherme)

$$\left(\frac{c_{ads}}{m}\right)_T = \frac{a \cdot p}{1 + bp} \tag{22.11}$$

beschrieben werden, in der c_{ads}/m die adsorbierte Menge je Gramm Adsorbens, p der partielle Gasdruck (kann durch die Konzentration ersetzt werden) ist und a und b empirische Konstanten sind, die vom vorliegenden Adsorptionssystem abhängen. a ist dann zugleich die

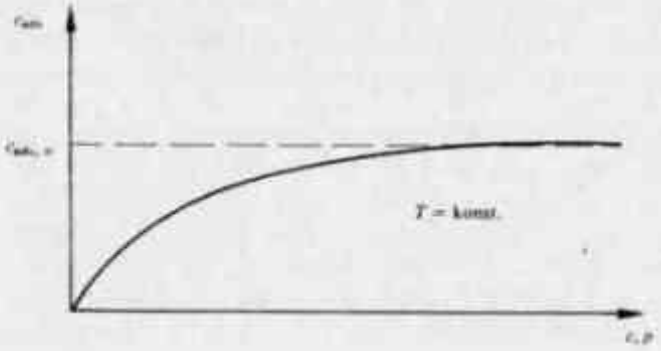


Bild 22.4
Allgemeine Darstellung einer Adsorptionsisotherme

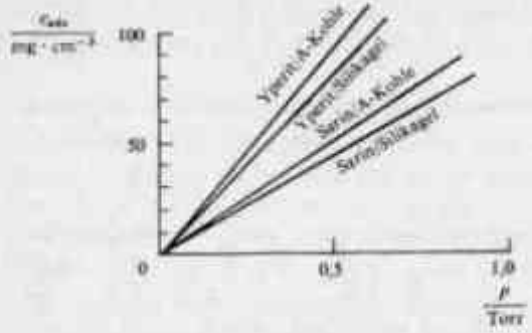


Bild 22.5
Unter statischen Bedingungen aufgenommene Adsorptionsisothermen
(p: Partialdruck)

maximal aufnehmbare Menge für die Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht bei unendlichem Druck.
Für kleine Drücke und geringe Konzentration mit $p \ll b$ besteht eine lineare Abhängigkeit; für größere Drücke und höhere Konzentrationen ($b \ll p$) strebt die Adsorption einem Grenzwert zu, der einer vollständigen Sättigung der Oberfläche des Adsorbens entspricht (s. Bild 22.4).
Das temperaturabhängige Gleichgewicht besteht darin, daß in der Zeiteinheit gleich viele Moleküle adsorbiert und desorbiert werden.
Relativ einfach lassen sich diese Verhältnisse unter statischen Bedingungen, d. h., wenn sich Adsorbens und Adsorbat in Ruhe befinden, überschauen. Auf Bild 22.5 sind einige unter statischen Bedingungen aufgenommene Adsorptionsisothermen ersichtlich.
Komplizierter ist die dynamische Adsorption. Hier kommen zu den variablen Größen Druck, Temperatur und Sorptionskapazität noch die Volumengeschwindigkeit des Adsorbats sowie Länge und Querschnitt der Adsorptionsmittelschicht hinzu.

Die chemische Adsorption (gleich Chemosorption) ist eine teilweise, irreversible Bindung an der Oberfläche des Adsorbens. Sie beruht auf starken, einer chemischen Bindung nahekommenden Kräften. Im günstigsten Fall kann es zu einem Elektronenaustausch kommen. Praktisch tritt sie nur bei festen Adsorbentien auf. Sie setzt eine vorausgegangene physikalische Adsorption voraus und erfordert höhere Aktivierungsenergien. Das bedeutet, daß die Adsorptionsfähigkeit von Chemosorbentien mit der

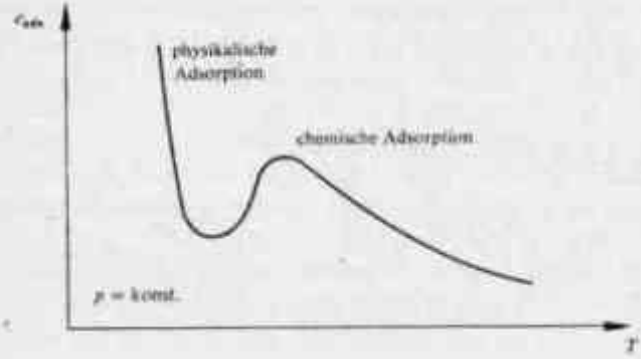


Bild 22.6
Die Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Adsorption von der Temperatur (Adsorptionsisobare)

Temperatur in bestimmtem Maß zunimmt und die Adsorptionshemmungen immer mehr überwunden werden. Analog zur physikalischen Adsorption stellt sich auch hier bei höheren Temperaturen ein Chemosorptions-Desorptions-Gleichgewicht ein, und mit steigender Temperatur verringert sich die adsorbierte Menge (s. Bild 22.6).
Im Gegensatz zur physikalischen Adsorption ist die Chemosorption sehr spezifisch. Man nutzt sie zur Entgiftung der Einatmungsluft in solchen Fällen, wo Kampf- oder Giftstoffe physikalisch unzureichend adsorbiert werden, z.B. in Kohlenmonoxid-Schutzfiltern.

22.3.1. Adsorptionsmittel

Adsorptionsmittel müssen auf kleinem Volumen eine große Oberfläche haben, d.h., je feinporiger das Material ist, um so größer ist seine Adsorptionskapazität. Die Grenze der Porendurchmesser ist durch die Molekülgröße des Adsorbats gegeben. Das selektive Aufnahmevermögen bestimmter Adsorptionsmittel mit sehr kleinen Porendurchmessern (Molekularsiebe) kann für Trennaufgaben eingesetzt werden, für die Entgiftung hat es jedoch keine Bedeutung.

Man unterscheidet in
- Adsorbentien mit einem starren Porengerüst, z.B. Aktivkohle, Zeolithe, Silikalgele, und
- Adsorbentien mit flexiblen Hohlräumen, z.B. quellfähige Schichtsilikate, Tetrakalziumaluminathydrat und andere Verbindungen.

Die Aktivkohle wird für verschiedene Arten der Entgiftung benutzt. Sie dient in Atemschutzfiltern und Luftfilteranlagen zur Entgiftung der Luft. Sie findet zur Imprägnierung von Textilien Verwendung und spielt eine gewisse Rolle zur Entgiftung von Wasser.
Die besten Ausgangsstoffe zur Gewinnung hochwertiger Aktivkohle sind Holz bestimmter Baumarten, Torf, Lederabfälle und Knochen. Durch eine Reihe spezieller Operationen wird die Kohle aktiviert. Wesentlich dabei sind die Verkohlungstemperatur und die Erhöhung der Adsorptionsaktivität durch Zugabe verschiedener Chemikalien. Sehr gut eignen sich dafür Kaliumionen in Abhängigkeit von ihren Anionen (vgl. Tab. 22.4).
Mit diesen oder ähnlichen Salzen wird nicht nur die Aktivierung der Kohle verbessert, sondern auch die Oberfläche durch Dispergierung vergrößert. Dazu tränkt man die Ausgangsstoffe vor dem Erhitzen unter Luftabschluß mit Lösungen von Zinkchlorid, Kalziumchlorid, Kaliumkarbonat, Kalziumphosphat oder anderen. Durch eine Karbonisierung wird die Oberfläche aufgelockert. Für die physikalische Adsorption ist die Porösität und Körnigkeit der Kohle ausschlaggebend. Eine für Atemschutzfilter verwendete Aktivkohle hat eine spezifische Oberfläche von 1000 bis 1300 m^2 je Gramm.

Aktivator	spezifische Oberfläche $m^2 \cdot g^{-1}$
Kaliumphthalat	226
Natriumphthalat	123
Kaliumalizarat	837
Natriumalizarat	223

Tabelle 22.4 Die spezifische Oberfläche von Aktivkohle in Abhängigkeit verschiedener Aktivatoren (aus S. M. Lipatow: Physikalische Chemie der Kolloide, Berlin 1952)

Gase und Dämpfe werden von der Aktivkohle um so besser adsorbiert, je größer ihre Molekülmasse und je niedriger die Dampfdrücke der verdampften Flüssigkeiten sind. Wie Tabelle 22.5 zeigt, adsorbiert die Aktivkohle nur geringe Mengen Blausäure und Ammoniak, aber beträchtliche Mengen der Dämpfe von Chlorpikrin und anderen hochmolekularen Verbindungen. Die in der Tabelle vom Drägerwerk (Drägerheft Nr. 284, April/Juni 1971) angegebenen Adsorptionswerte verschiedener Dämpfe und Gase lassen sich in etwa auch auf Kampfstoffe mit gleichen physikalischen Eigenschaften übertragen. Sie beziehen sich auf Filtermaterialien für Raumfilter und einen Prüfluftstrom von $1151 \cdot min^{-1}$.

Durch normale Aktivkohle werden Blausäure und Kohlenmonoxid praktisch nicht adsorbiert, Phosgen nur schlecht, Yperit- und Sarindämpfe dagegen sehr gut.

Um eine chemische Adsorption herbeizuführen, werden die Aktivkohle bzw. auch andere Adsorbentien (z. B. aktive Tonerde, Kieselgel) mit chemisch aktiven Stoffen imprägniert. Verwendung finden Schwermetallsalze und alkalisch reagierende Verbindungen. Darüber hinaus werden mit Hilfe von Katalysatoren Chlorcyan, Blausäure, Arsenwasserstoff, Kohlenmonoxid und andere niedrigmolekulare Verbindungen auf dem Filtermaterial chemisch umgesetzt. Zur Imprägnierung verwendet man unter anderem Ammoniumkarbonat, Aminkupferkomplexe, Zinksalze, Silbernitrat, Chromsalze (z. B. Kupfer- oder Silberchromat), Molybdän(VI)-oxid und Silberoxid. Für eine Schutzmaske ohne Schlauch- und Filterbüchse benutzt man in den USA zur Herstellung der Filterkissen das sogenannte «Whetlerite», eine fein gemahlene Aktivkohle, die durch Eintauchen in ammoniakalische Lösungen von Silber, Kupfer, Chrom und Kohlendioxid imprägniert wird. Das Ammoniak wird bei der Trocknung ausgetrieben. Das Filtermaterial schützt für eine begrenzte Zeit vor der Einwirkung aller bekannten Kampfstoffe, ausgenommen Industriegifte wie Ammoniak und Kohlenmonoxid.

Die chemische Adsorption wird gegenüber der physikalischen zusätzlich von der Anzahl der in einer Volumeneinheit vorhandenen aktiven Zentren bestimmt. Dabei handelt es sich um die Stellen, an denen eine chemische Bindung zwischen dem Adsorbens und dem Adsorbat eintreten kann. Die Aufnahmefähigkeit chemosorbierender Materialien hängt hauptsächlich von der Art und der Höhe der Imprägnierung der Filtermasse ab. Sie setzt ein ausgewogenes Verhältnis der Imprägnierungskomponenten

Tabelle 22.5 Adsorptionswerte der nicht und mit verschiedenen Schwermetallverbindungen imprägnierten Aktivkohle für verschiedene Gase und Dämpfe bei einer Konzentration von 0,1 Vol.-% in Luft

Verbindung	Molekülmasse	Aufnahme $g \cdot l^{-1}$ Filtermasse
nicht mit Schwermetallverbindungen imprägnierte Aktivkohle		
Ammoniak	17	1,2
Blausäure	27	1,9
Propylamin	59,1	6,5
Chlor	71	7,7
Schwefelwasserstoff	34	7,7
Methanol	32	25
Schwefelkohlenstoff	76,1	69
Benzol	78	96
Chlorkohlensäureäthylester	108,5	130
Chlorpikrin	164,4	135
Tetrachlormethan	153,8	173
Brom	158	173
mit Schwermetallverbindungen imprägnierte Aktivkohle		
Ammoniak	17	15,4
Blausäure	27	17,3
Chlor	71	27
Chlorzyan	61,5	38
Phosgen	98,9	50
Schwefelwasserstoff	34	50

voraus, um die wirksame Oberfläche der Aktivkohle möglichst wenig durch die Imprägnierung zu verkleinern. Das hat eine entsprechende Minderung der Adsorptionsfähigkeit der Aktivkohle zur Folge.

Entscheidend für die Fähigkeit der Aktivkohle, Substanzen aus der Luft oder dem Wasser aufzunehmen, sind ähnlich wie bei den Lösungsprozessen die Polaritätsverhältnisse.

Aktivkohle ist ein hydrophobes Adsorbens. Sie adsorbiert sehr leicht unpolare Verbindungen aus der Luft oder aus wäßrigen Lösungen. Die Affinität zum Wasser ist gering. Zu den organischen Verbindungen mittlerer Polarität, d.h. also auch zu den Kampfstoffen, liegt jedoch eine ausreichende Affinität vor. Ein völlig anders geartetes Adsorptionsmittel stellt das Silikagel (gleich Kieselgel) dar. Es hat eine hohe Affinität zu polaren oder leicht polarisierbaren Verbindungen. Für den Einsatz zur Wasser-

entgiftung eignet es sich deshalb nicht, denn die Adsorptionskapazität würde schon allein durch das Wasser erschöpft werden. Aus Luft lassen sich dagegen selbst wenig polare Substanzen mit Hilfe von Silikagel entfernen. In Indikatorröhrchen oder Röhrchen zur Entnahme von Proben aus der Luft wird diese Eigenschaft umfangreich ausgenutzt. Silikagele können Bestandteile von Entgiftungspudern sein.

Die guten Adsorptionseigenschaften der Silikagele zu polaren Verbindungen hängen nicht nur von der Porenstruktur, sondern auch vom Dehydratisierungsgrad ihrer Oberfläche ab. Im Vergleich zu den Aktivkohlen ist die Porenstruktur der Silikagele homogen.

Silikagel ist amorphe Kieselsäure, die man durch Hydrolyse gelöster Alkalisilikate mit Mineralsäuren wie Schwefelsäure gewinnt. In Abhängigkeit von den Konzentrations- und Temperaturbedingungen und des pH-Wertes ist es mit unterschiedlichen Eigenschaften erhältlich. Zur Verwendung als feinkörniges Pulver muß es so weit entwässert werden, daß es höchstens 6 Moleküle Wasser je Molekül Siliziumdioxid enthält. Seine spezifische Oberfläche kann 500 bis 800 $m^2 \cdot g^{-1}$ betragen.

Das Silikagel nimmt sehr schnell Feuchte auf und findet deshalb weitverbreitet als Trockenmittel, auch als Katalysatorenträgermaterial und anderes Verwendung. Zur Verwendung als Entgiftungspuder zur Entgiftung der Bekleidung und Ausrüstung wird es mit geeigneten entgiftenden Chemikalien vermischt. Da keine universelle Entgiftungswirkung erreichbar ist, wird es mit anderen Adsorbentien vermengt oder nur spezifisch eingesetzt.

Zeolithe, $Na(Si_2AlO_6) \cdot H_2O$, sind natürlichen Ursprungs und lassen sich synthetisch herstellen (gleich Permutite). Es sind Alkali- oder Erdalkali-Aluminiumsilikate mit Hohlräumen bzw. Poren einheitlicher Größe, die sich deshalb zur Trennung organischer Verbindungen (gleich Molekularsiebe) eignen. Da sie je nach ihrer Porengröße zu spezifisch absorbieren, sind sie für die Entgiftung nicht geeignet, obwohl ihre spezifischen Oberflächen 800 bis 1100 $m^2 \cdot g^{-1}$ betragen.

Für die Adsorption von Kampf- und Giftstoffen aus der gasförmigen und flüssigen Phase eignen sich nach den Arbeiten von Dosch gewisse Schichtsilikate wie das Montmorillonit und das Tetrakalziumaluminathydrat. Hierbei handelt es sich um quellfähige Schichtkristalle, die in der Lage sind, zwischen ihren Elementarschichten Moleküle und Ionen zu adsorbieren. Durch die aufgenommenen Fremdmoleküle ändern sich die Schichtabstände, die Kristalle quellen eindimensional. Diese Flexibilität ist unabhängig von der Molekülgröße der adsorbierten Substanz. Je nach der Molekülgröße richten sich die Abstände ein, so daß das Adsorbat als relativ dicht gepackte Schichten im Kristall vorliegt. Die Adsorption in quellfähigen Schichtkristallen kann durch elektro- oder kovalente Bindung bzw. auch über Wasserstoffbrücken erfolgen. Im Prinzip handelt es sich um einen chemosorbierenden Prozeß.

Das Montmorillonit ist ein natürliches Tonmineral und Hauptbestandteil des Bentonits. Es ist ein Aluminium-Magnesiumhydrosilikat, $(Al,Mg)_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH_2) \cdot nH_2O$, das in seiner Zusammensetzung unterschiedlich ist, einen wechselnden

Magnesium- und Kalziumgehalt hat und deswegen auch in seinen Adsorptionseigenschaften schwankt.

Diese Tonmineralien sind scheinbar amorphe weiße, grauweiße, auch gelbliche Pulver, tatsächlich aber monokline Kristalle. In den quellfähigen Kristallschichten sind regulär Hydroxidionen eingeordnet, und zwischen den Schichten befinden sich Wassermoleküle sowie zum Ladungsausgleich Kationen, wie $Mg^{2\oplus}$, $K^{\oplus}$, aber auch Protonen (gleich Wasserstofftone). Die Kationen sind durch andere austauschbar. Dadurch besteht eine Möglichkeit, die entgiftende Wirksamkeit der Tone zu verbessern. Als sehr günstig erwies sich nach Dosch mit Silberionen belegtes Montmorillonit zur Adsorption und Umsetzung von Schwefelyperit und Wasserstofftone für V-Kampfstoffe. Die spezifische Oberfläche von Montmorillonit beträgt 700 bis 800 $m^2 \cdot g^{-1}$, wobei es sich um die äußere und innere handelt. Beide Oberflächen adsorbieren.

Die Adsorption an quellfähigen Schichtsilikaten wird auf Kationenaustausch bei Verbindungen mit kationiden Substituenten und bei neutralen Verbindungen auf eine Solvatation zurückgeführt. Durch Kombination der Tone lassen sich sehr unterschiedlich aufgebaute Kampf- und Giftstoffe chemosorbieren.

Montmorillonit und andere aktive Tonerden finden industriell als Katalysatorträgermaterial, zur Wasseraufbereitung, als Entfärbungsmittel und als Adsorptionsmittel Verwendung.

Dosch und Keller untersuchten sehr umfassend die Verwendbarkeit von Tetrakalziumaluminathydrat, TCAH, $[Ca_2Al(OH)_6]\,(OH \cdot H_2O)$, zur Entgiftung chemischer Kampf- und Giftstoffe.

Das TCAH ist ein im Handel befindliches Sorptionsmittel, das durch Quellung der Kristallschichten polare organische Verbindungen aufnehmen und anlagern kann. Die enthaltenen Hydroxidionen lassen sich durch entsprechende anorganische oder organische Anionen austauschen. Durch den Austausch kann die Wärmeunbeständigkeit des normalen TCAH verbessert werden, das bei höheren Temperaturen durch Umbildung zu $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O$ seine Adsorptions- und entgiftenden Eigenschaften verliert. Nachteilig ist auch, daß das TCAH Kohlendioxid adsorbiert und sich mit diesem zu einem Karbonathydrat umsetzt, das ebenfalls keine Sorptionswirkung mehr hat.

Die spezifische aktive Oberfläche für TCAH soll 1220 $m^2 \cdot g^{-1}$ betragen. Das Adsorbat lagert sich innerkristallin ein und wird durch die katalytische Wirkung der Hydroxidionen, sofern es sich um leicht hydrolysierbare Kampf- oder Giftstoffe handelt, zu ungiftigen Produkten umgesetzt. Auch diese verbleiben im Kristallinnern als Adsorbat. Sehr gut adsorbiert werden unter anderem Alkohole, Thioalkohole, Aldehyde und Oxime; eine Zersetzung erfahren Ester und Säurehalogenide, und nicht oder nur wenig adsorbiert werden halogenierte und nichtsubstituierte Alkane, Äther, Nitrile und Oniumverbindungen bzw. Ketone und Thioäther. Montmorillonit und TCAH wirken nicht korrosiv; als Puder verwendet, sind sie hautverträglich.

22.3.2. Entgiftung der Luft mit Filtern

Der Notwendigkeit, Kampfstoffe aus der Luft zu entfernen, wird durch verschiedene Maßnahmen entsprochen. Die zweifellos wichtigste ist die Entgiftung der Atemluft durch Atemschutzfilter und Filteranlagen mit den Mitteln des persönlichen und kollektiven Schutzes.

Atemschutzfilter und solche für Filteranlagen bestehen allgemein aus zwei Schichten: dem Schwebstoffilter und der imprägnierten Aktivkohleschicht. Der Schwebstoffilter ist erforderlich, weil von der Aktivkohle nur Teilchen festgehalten werden, die eine genügend schnelle Eigenbewegung aufweisen wie die von Gasen und Dämpfen. Schwebstoffteilchen sind größer als Gasmoleküle und darum weniger beweglich. Sie werden deshalb von der Aktivkohle nicht festgehalten und durchdringen diese Adsorptionsschicht. Deswegen müssen sie vorher aus der Einatmungsluft entfernt werden.

Die Schwebstoffilterschichten sollen feste und flüssige Teilchen mit einem Durchmesser bis mindestens 0,5 µm abscheiden. Sie bestehen aus einem Gemisch von starken und feinen Glas-, Zellstoff- oder Baumwollfasern mit Zusätzen von Stoffen mit besonders hoher schwebstoffabscheidender Wirkung, z. B. Asbest, Polyvinylkarbazol oder Polystyrol. Das Filtermaterial weist eine große innere Oberfläche auf, auf der viele feine Fasern senkrecht zur Durchströmungsrichtung stehen.

Die Abscheidung der Schwebstoffe ist auf Transportvorgänge im Filter und auf das Haftenbleiben auf dem Filtermaterial zurückzuführen. Wesentliche Faktoren sind für den Transport die Brownsche Molekularbewegung der Teilchen, die Sedimentation durch die Gravitation, der Trägheitseffekt beim Umströmen des Filtermaterials und das Moment des Anstoßens. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit verlieren die ersten beiden Einflüsse durch die geringere Verweilzeit im Filter an Wirkung. Die Trägheitswirkung wird größer. Günstig auf die Abscheideleistung wirkt sich eine zunehmende Teilchengröße aus.

Die Schwebstoffteilchen sind vollständig abgeschieden, wenn sie fest am Filtermaterial haftenbleiben. Ursache für das Haftenbleiben sind die Grenzflächenenergien, elektrostatische Vorgänge und unter Umständen die Gegenwart bereits adsorbierter Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle. Elektrostatische Vorgänge überwiegen bei mit Polymerstoffen imprägnierten und verfilzten Filtermaterialien. Das Material ladet sich beim Durchströmen auf, in der Umgebung der Oberfläche und an den Enden der Fasern bilden sich inhomogene elektrische Felder, und die Schwebstoffteilchen, ob geladen oder ungeladen, sind ihren Kraftwirkungen ausgesetzt.

Die abgeschiedenen Schwebstoffteilchen verbleiben am Ort der Abscheidung auf dem Filtermaterial, sofern keine mechanischen Einflüsse auf das Filter einwirken. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit sind die Haftkräfte nicht mehr ausreichend, die Teilchen reißen ab, und die Abscheideleistung wird verringert.

Die Gebrauchsunfähigkeit der Schwebstoffilter, damit überhaupt von Atemschutzfiltern, wird durch den Anstieg des Strömungswiderstandes bzw. des Atemwiderstandes

auf einen zulässigen Maximalwert begrenzt. Raumfilter gelten als «verstopft», wenn sich nach der Abscheidung auf 1 m² Filtermaterial der Strömungswiderstand verdoppelt hat.

Für die Adsorption der Gase und Dämpfe dienen in den Atemschutzfiltern die imprägnierten Aktivkohlen. Die Gebrauchszeit dieser Filterschicht ist abhängig von der Art der Kampf- und Giftstoffe, von den auftretenden Konzentrationen usw. Exakte Angaben lassen sich deshalb nicht machen. Es ist nicht unwesentlich, ob der Filter längere Zeit geringen oder kurze Zeit hohen Konzentrationen ausgesetzt ist und wie schnell die Durchströmungsgeschwindigkeiten dabei sind. Für Raumfilter gibt es deshalb eine maximal zulässige Strömungsgeschwindigkeit. Je niedriger diese ist, um so besser wird das Adsorbens ausgelastet und die Gebrauchszeit verlängert.

In Filtern, die nur teilweise belastet werden, ist die Verteilung des Adsorbats im Adsorbens ungleichmäßig. Die in der Strömung liegenden ersten Schichten enthalten mehr Adsorbat als die inneren. Bei längerer Nichtbenutzung kommt es durch Diffusion zum Konzentrationsausgleich, der dazu führen kann, daß bei Wiederbenutzung in den letzten Filterschichten eine Desorption auftritt und die Giftstoffe aus dem Filter treten. Dazu kann es auch kommen, wenn das Filtermaterial nach der Adsorption von Dämpfen und Gasen mit reiner Luft durchströmt wird. Im Wechsel von Ad- und Desorption wandert der Giftstoff durch das Filter, bis er austritt (gleich Ausspülen des Filters). Die Ausspülung ist von der Festigkeit der Adsorbat-Adsorbens-Bindung abhängig.

Tabelle 22.6 Die Schutzwirkung von Atemschutzfiltern aus zivilen Bereichen

Filtertyp	Aerosole		kurzwirkende Kampfstoffe	Dämpfe langwirkender Kampfstoffe
	fest	flüssig		
Kolloidfilter	gut	befriedigend	keine	keine
Grobstaubfilter	befriedigend	gering	keine	keine
Aktivkohlefilter R, G, L, B	keine	keine	gut	gut
Aktivkohlefilter R, G, L, B mit Schwebstoffschutz	gut	befriedigend	gut	gut
A-Filter	keine	keine	gering	gut
ASt-Filter	gut	befriedigend	gering	gut
K-Filter	keine	keine	gering	gering
A-Steckfilter für Halbmasken	gering	keine	gering	befriedigend

Chemoadsorbate sind viel fester adsorbiert und werden auch bei längerem Durchströmen kaum ausgespült. Auf die Chemosorptionsschichten haben die Konzentration der Kampfstoffe und Giftstoffe in der Luft und die Temperatur einen geringeren Einfluß.
Da die Aktivkohlen die Dämpfe und Gase je nach ihrer Natur unterschiedlich adsorbieren, kann der Fall eintreten, daß bei der Entfernung verschiedener Kampfstoffdämpfe aus der Luft ein schwächer gebundenes Kampfstoff-Adsorbat durch eine stärker adsorbierbare Substanz verdrängt wird. Auch Wasserdampf kann dazu beitragen und die Adsorptionsfähigkeit der Filter negativ beeinflussen.

Für die in der Industrie und in der Landwirtschaft verwendeten Atemschutzfilter wurden von KASPER Schutzwirkungen angegeben (s. Tab. 22.6).

22.3.3. Entgiftung von kleinen Oberflächen mit Entgiftungspuder

Zur Entgiftung von kleinen Oberflächen, besonders die der Bekleidung und der persönlichen Ausrüstung, verwendet man in verschiedenen Armeen Entgiftungspuder. Durch sie sollen flüssige Kampfstoffe aufgesaugt und die aus porösen Materialien desorbierten Kampfstoffdämpfe adsorbiert werden. Die adsorbierten Kampfstoffe werden durch die als Adsorptionsmittel verwendeten Substanzen oder durch zugemengte Entgiftungsstoffe zu ungiftigen Produkten umgesetzt. Die vergifteten Flächen bzw. die Bekleidung, auch wenn diese nur den Kampfstoffdämpfen ausgesetzt waren, werden eingepudert. Der Puder verbleibt dort solange, bis angenommen werden kann, daß die Entgiftung bzw. Adsorption vollständig ist. Ihre Verwendung als Hautentgiftungsmittel ist umstritten. Nach der Resorption der Kampfstoffe durch die Haut tritt durch die Puder kein Entgiftungseffekt mehr auf.
Ein gewöhnlicher Entgiftungspuder kann auf der Grundlage üblicher Puder für kosmetische Zwecke basieren, indem entgiftende Substanzen beigemengt sind, z. B. Gemische aus Magnesiumoxid, Kalziumoxid, Titandioxid, Kieselgur oder Talkum mit Hypochloriten oder Chloraminen zur Entgiftung von Schwefelyperit. Geeigneter sind als Pudergrundlage gute Adsorptionsmittel mit möglichst großen spezifischen Oberflächen, die gegenüber den Entgiftungsstoffen indifferent sein müssen, z. B. Silikagel, unter anderem vermengt mit Phenolaten, das sich zur Entgiftung von Sarin, bedingt auch noch für Soman eignet. Völlig ungeeignet ist ein Gemisch aus TCAH mit Chloramin gegenüber Schwefelyperit. Hier erfolgt überhaupt keine Entgiftung innerhalb von 20 min. Montmorillonit hat gute Adsorptionseigenschaften als Wasserstoffton bei Kampf- oder Giftstoffen mit basischen Gruppen, also V-Kampfstoffen, Stickstoffyperiten und entsprechenden psychotoxischen Kampfstoffen. Nach DOSCH erfolgt die Chemosorption mit einer Umsetzung, z. B. für Bis-(2-chloräthyl)amin nach

$$(\text{Ton})^{\ominus}H_3O^{\oplus} + HN(CH_2CH_2Cl)_2 \rightarrow (\text{Ton})^{\ominus}\overset{\oplus}{H_2}N(CH_2CH_2Cl)_2 + H_2O \qquad (22.12)$$

V-Kampfstoffe sollen analog reagieren. Sehr wirksam ist Montmorillonit mit Silberionen aktiviert. Schwefelyperit und Systoxderivate werden innerhalb 5 min vollständig adsorbiert, während ohne diese Aktivierung die Restvergiftungsdichten für das Yperit in derselben Zeit noch über 90% betragen. Mit Yperit bildet sich anfangs eine Additionsverbindung. Die folgende Umsetzung verläuft nach

$$(\text{Ton})^{\ominus}\text{Ag}^{\oplus} + \text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$
$$(\text{Ton})^{\ominus}\text{H}^{\oplus} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{AgCl} \qquad (22.13)$$

Sarin wird innerhalb 2 min vollständig adsorbiert. Durch den gleichen Autor wurde an Tierversuchen bewiesen, daß silberaktivierter Montmorillonit-Puder bei Schwefelyperit-Kontakt gut entgiftet.
Durch das mit Silberionen belegte Montmorillonit läßt sich VX nicht entgiften bzw. adsorbieren. Da es aber mit H-Tonen entgiftet wird, bedarf es Tone beider Arten, um universelle Entgiftungseffekte zu erreichen.
Begrenzter ist die Adsorptionsfähigkeit des TCAH. Es eignet sich gut für die Entgiftung von Sarin, Tabun, also Halogenatome oder ähnliche Atomgruppen enthaltenden phosphororganischen Verbindungen, und von fluororganischen Verbindungen, z. B. Fluoressigsäureäthylestern. Adsorbiert werden außerdem die Blausäure, halogenierte Oxime und psychoaktive Indolabkömmlinge.

Zur besseren Stabilität empfiehlt Dosch den Austausch der Hydroxidionen gegen Zyanidionen oder andere Anionen, ohne daß diese TCAH-Arten ihre entgiftende Wirksamkeit verlieren.

Sarin und Soman werden durch TCAH innerhalb 3 min vollständig adsorbiert. Schwefelyperit wird nicht und auch bei belegtem TCAH nur wenig entgiftet. Ein direktes Verreiben von Schwefelyperit mit TCAH führte nach 20 min noch zu Restvergiftungen von etwa 40% der Ausgangsmenge.
Entgiftungspuder lassen sich teilweise, sofern es sich um quellfähige schichtkristalline Substanzen handelt, auch für die Entgiftung von flüssigen Phasen einsetzen, jedoch dürfte das nicht ihr Hauptanwendungszweck sein.
Obwohl einige der bekannt gewordenen und untersuchten quellfähigen Adsorptionsmittel schnelle und teilweise unspezifische Entgiftungswirkung zeigen, wird eine völlige universelle Wirkung nur durch geeignete Mischungen mehrerer Adsorbentien erreicht. Montmorillonit und TCAH sind gegeneinander indifferent und miteinander mischbar. TCAH ist gegenwärtig das einzige bekannt gewordene brauchbare Entgiftungsmittel für fluororganische Verbindungen.

22.3.4. Schutz der Hautoberfläche durch Sorptionsvorgänge

Die meisten chemischen Kampfstoffe haben die Eigenschaft, durch die Haut einzudringen. Das bedingt den Schutz der Hautoberfläche vor der Einwirkung von Kampfstoffdämpfen und vor dem Kontakt mit flüssigen Kampfstoffen. Flüssige und dampf-

bzw. gasförmige Kampfstoffe dringen durch die normale Bekleidung in wenigen Minuten hindurch bzw. werden auf dieser adsorbiert. Die Adsorption ist von der Art der Textilfaser und der Dicke des Tuches abhängig, umgekehrt auch die Desorption. Da man mit einer Oberfläche der Bekleidung von etwa 4 m^2 rechnen kann, gibt KLOSE die Menge von 2 g Sarin an, die in vergifteter Atmosphäre adsorbiert werden. Unter günstigen Bedingungen werden nach 15 min etwa 90% desorbiert. Die verbliebene adsorbierte Menge genügt, um bei einer Desorption in geschlossenen Räumen je nach deren Größe mehr oder weniger starke Vergiftungen bei fehlendem Atemschutz herbeizuführen.

Auch das Ein- und Durchdringungsvermögen flüssiger Kampfstoffe ist von der Textilart, ihrer Verarbeitung und der Dicke des Tuches abhängig. Flüssiges Yperit und VX dringen durch Sommerbekleidung in weniger als 3 min hindurch. Die Winterbekleidung schützt bedeutend länger.

Zum Schutz der Hautoberfläche findet die isolierende oder filtrierende Schutzbekleidung Verwendung. Zur isolierenden Schutzbekleidung gehören die hermetisierenden Gummischutzanzüge und die nicht hermetisch abschließenden Umhänge, Ponchos, Planen usw. Die filtrierende Schutzbekleidung ist in einigen Armeen sehr verbreitet. Hierbei handelt es sich um normale Uniformen bzw. Bekleidungsgegenstände, auch Wäsche, die mit verschiedenen Mitteln imprägniert werden und vor den Dämpfen und auftreffenden Kampfstofftropfen schützen sollen.

In Abhängigkeit von den Arten der Imprägnierungen und der daraus resultierenden Bindung der Kampfstoffdämpfe im Gewebe wird in

- Adsorptionsgewebe,
- Absorptionsgewebe und
- Chemosorptionsgewebe

unterschieden.

Ein *Adsorptionsgewebe* hat eine geringe praktische Bedeutung. In das Gewebe werden Adsorptionsmittel mit relativ großen spezifischen Oberflächen, wie Aktivkohle oder

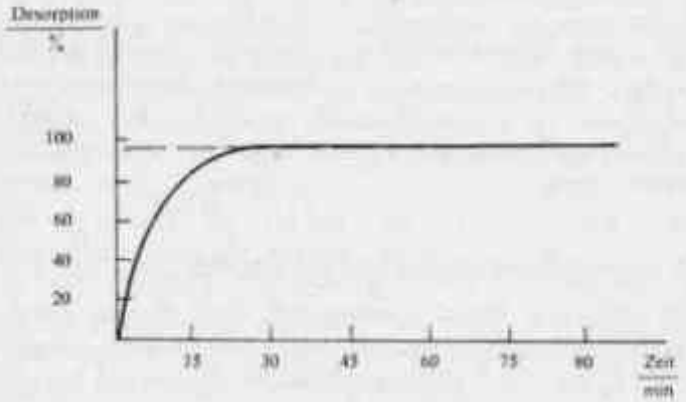


Bild 22.7
Desorption von Sarin aus Bekleidung in Abhängigkeit von der Zeit bei 20 °C nach KLOSE

Silikagel, eingebracht. Nach ZARANSKI soll ein Gewebe, auf dem 10% Kohlenstaub aufgetragen wurde, gegen Kampfstoffe bis 3 h und mehr schützen. Da eine mit Kohlenstaub beauflagte Bekleidung nicht ständig getragen werden kann, kann es sich nur um ein Behelfsmittel handeln. Die Schutzwirkung fällt durch aufgenommene Feuchte sehr schnell ab. Das trifft auch bei der Verwendung von Silikagel zu, das noch schneller Feuchte aufnimmt. Silikagel besitzt gegenüber Aktivkohle ein geringeres Adsorptionsvermögen, hat jedoch den Vorteil, daß es zu keinen Verschmutzungen führt.
Zur Herstellung von Materialien für eine Schutzbekleidung empfehlen AINSWORTH und BUTLER das Einbringen eines Kohlebreis von Aktivkohle aus Kokosnußschalen mit Methylzellulose in Nylon 66 mit Viskosefaser und Neopren als Adsorptionsmittel. Die Adsorptivschicht soll den Kampfstoff aufnehmen und im Schutzmaterial verteilen. Dieses Material ist auch für Bandagen und Verbände benutzbar.
Im *Absorptionsgewebe* werden die Kampfstoffe und ihre Dämpfe durch die Imprägnierung aufgelöst. Dadurch wird für eine relativ kurze Zeit das Eindringen der Kampfstoffe verhindert bzw. verzögert. Verwendung fanden bisher unter anderen Dibutylphthalat und Trikresylphosphat. Die Schutzwirkung gegenüber Dämpfen währt kaum länger als 2 h. Auch hier muß man wie bei der Adsorption mit einer Desorption rechnen.
Mit Abstand sind *Imprägnierungen mit chemosorbierenden Mitteln* vorteilhafter, besonders dann, wenn die Chemosorbentien die Kampfstoffe schnell zu ungiftigen oder weniger giftigen Produkten umsetzen und dadurch die Gefahr einer Desorption der Dämpfe verringern.
Die Chemosorbentien sind nicht universell wirksam. Zur Chemosorption von Schwefelyperit eignen sich aktivchlorhaltige Verbindungen wie Chloramine und Chlorharnstoffe. Weniger gut sind organische Peroxide oder andere Oxydationsmittel geeignet. Am häufigsten finden die Harnstoffderivate, unter anderen der sym. N,N'-Dichlorbis(2,4,6-trichlorphenyl)-harnstoff, Verwendung. Die aktivchlorhaltigen Substanzen treten auch mit V-Kampfstoffen in Wechselwirkungen.

Die Chemosorbentien wirken selbst nicht adsorptiv. Um sie zu fixieren, und um das Adsorptionsvermögen der Imprägnierungen zu verbessern, wird das Gewebe nach der Präparation mit den verschiedensten Chemikalien und Polymeren behandelt. Zuerst erfolgt das Befeuchten des Gewebes mit einer Lösung der aktivchlorhaltigen Verbindungen in Tetrachloräthan, Chlorbenzol und anderen. Danach erfolgt die Behandlung z. B. mit Alkalisalzen der Zelluloseglykolsäure, mit Polyakrylsäure, mit Gemischen aus Polyvinylalkohol/Polyglykolsäureester, Vinylazetat/Maleinsäureanhydrid und Polymetakrylsäure/Polymethylmetakrylat. Als Bindemittel werden z. B. Chlorparaffine verwendet.

Imprägnierungen mit aktivchlorhaltigen Chemosorbentien können gegenüber Yperitdämpfen mehr als 6 h schützen.

Zur Chemosorption von Sarin oder Soman verwenden LOEB und andere für Zellulosetextilien zur Imprägnierung zuerst Polymethyl-, Polyäthylakrylat, Polyvinylazetat oder Akrylnitril-Butadienmischpolymere. Nach der Trocknung erfolgt eine weitere Behandlung mit handels-

üblichen perfluorierten Karbonsäure-Chrom-Komplexen, z. B. einem Perfluoroktansäure-Chrom-Komplex in i-Propanol, die mit Stickstoffbasen wie Hexamethylentetramin auf pH-Werte um 5 eingestellt sind. Zur Imprägnierung verwendet man außerdem noch Amine oder Salze starker Basen und schwacher Säuren.

Da mit den Chemosorbentien die Imprägnierungen in ihrer Schutzwirkung gegenüber Kampfstoffen spezifisch sind und die Chemosorbentien miteinander selbst in Wechselbeziehungen treten würden, imprägniert man die Uniformen bzw. die äußeren Bekleidungsstücke gegen Yperit und VX und die Wäsche gegen Kampfstoffe vom Sarintyp.
Die Schutzwirkung chemosorbierender Imprägnierungen ist von der Kampfstoffkonzentration in der Luft, von ihrer mechanischen Beanspruchung und anderen Faktoren abhängig. Die eingeführten Imprägnierungen halten mehrere Wochen und sind auch hautverträglich. Sie sollen den üblichen hygienischen Anforderungen genügen, also luftdurchlässig, wärmeleitend, weich, elastisch und hygroskopisch sein.
Manche Armeen verfügen zum Schutz der Hautoberfläche über Hautschutzsalben und -emulsionen. Sie absorbieren die Kampfstoffe, die dann durch entgiftende Komponenten umgesetzt werden sollen. Diese Mittel sollen zugleich zur Entgiftung der Haut nach erfolgter Vergiftung dienen. Die Schutzwirkung von Hautschutzsalben und -emulsionen liegt weit hinter der der Imprägnierungen zurück. Prinzipiell trifft das für die Chemosorption Angeführte auch hier zu; sie können, bedingt durch den Entgiftungsstoff, kaum universell wirken (s. RAUSCH).

22.3.5. Entgiftung von Wasser

Die Entgiftung von Wasser ist von großer Wichtigkeit, wenn man berücksichtigt, daß ein Mensch über einen Monat hungern, aber nicht länger als 3 Tage dursten kann. Der Wasserbedarf beschränkt sich nicht nur auf Trinkwasser oder auf Wasser zur Zubereitung von Speisen. Wasser wird zur Körperpflege, zum Säubern von Geschirr, zum Waschen, zur sanitären und Spezialbehandlung sowie für alle möglichen technischen Zwecke benötigt. Vergiftetes Wasser wird dann entgiftet, wenn keine Wahrscheinlichkeit mehr vorhanden ist, unvergiftetes Wasser zu finden bzw. zu nutzen.
Wasser kann durch chemische Kampfstoffe oder durch Sabotagegifte vergiftet sein. Die Wasserentgiftung kann durch Zusätze chemischer Entgiftungsstoffe, durch Adsorption an Ionenaustauscher und durch Adsorption an Aktivkohle erfolgen. Bei hydrolyseunbeständigen Kampfstoffen entgiftet sich Wasser unter Umständen selbst.
Die Entgiftung mit Chemikalien ist von den Eigenschaften der Kampf- und Giftstoffe abhängig (vgl. Kapitel 21.). Mit Chemikalien entgiftetes Wasser muß für die Verwendung als Gebrauchs- und Trinkwasser in Wasseraufbereitungsanlagen behandelt werden, um den gesetzlich gestellten Forderungen gerecht zu werden. Trinkwasser muß auch unter Feldbedingungen hygienisch einwandfrei sein und den Qualitätskennziffern sowie den Toleranzgrenzen bei Vergiftungen entsprechen (s. DIECOLI).

Da Wasser sowohl durch organische als auch durch anorganische Kampf- oder Giftstoffe vergiftet sein kann, schließt das ein universelles Einstufenverfahren zur Entgiftung aus. Außerdem kann es sich um neutrale oder ionogene Verbindungen handeln. Die ionogen in Wasser vorliegenden Kampf- oder Giftstoffe wie anorganische Gifte, Natriumfluorazetat, die quaternären Stickstoffyperite, V-Kampfstoffe oder ähnliche Verbindungen lassen sich durch Adsorption an Ionenaustauschern entfernen. Die neutralen Gifte adsorbiert die Aktivkohle.

Ionenaustauscher sind polyvalente Festsäuren (gleich Kationenaustauscher) oder polyvalente Festbasen (gleich Anionenaustauscher). Sie haben die Fähigkeit, positive oder negative Ionen aus dem Wasser aufzunehmen und gegen ihre Ionen auszutauschen. Die Ursache für diese Eigenschaft liegt in ihrem besonderen strukturellen Aufbau.

Wie Montmorillonit und Zeolithe sind es im Gegensatz zur Aktivkohle polare Adsorbentien. Sie bauen sich aus einem Grundkörper, meist sind es Phenole, Phenolderivate, Harnstoffderivate, Amine oder Aminoderivate von Styrol als Harze, einem Brückenbildner und der austauschaktiven Komponente auf. Der Brückenbildner besteht bei sogenannten Kondensationsharzen aus Aldehyden, Halogenkohlenwasserstoffen oder Epoxiden, bei den Polymerisationsharzen aus Di- oder Polyvinylverbindungen.

Der chemische Charakter der Harze wird durch die austauschaktive Komponente bestimmt. Die Kationenaustauscher enthalten saure organische Gruppen wie $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, $-P(OH)_2$, $PO(OH)_2$. Ihr Wasserstoffion ist austauschbar. Bei den Anionenaustauschern werden die Hydroxidionen ausgetauscht, deren Anwesenheit auf eine basische Reaktion eines Amins mit Wasser zurückzuführen ist.

Die Ionenaustauscher liegen immer in der festen Phase vor. Der Austauschvorgang ist eine Gleichgewichtsreaktion, die von der Konzentration und der Affinität der im Medium anwesenden Giftstoffionen abhängig ist. Der Kationenaustausch verläuft nach

$$\text{Harz}{-}SO_3^{\ominus}H^{\oplus} + Me^{\oplus} \rightleftharpoons \text{Harz}{-}SO_3^{\ominus}Me^{\oplus} + H^{\oplus} \qquad (22.14)$$

und der Anionenaustausch nach

$$\text{Harz}{-}\overset{\oplus}{N}R_3HO^{\ominus} + H^{\oplus}X^{\ominus} \rightleftharpoons \text{Harz}{-}\overset{\oplus}{N}R_3X^{\ominus} + H_2O \qquad (22.15)$$

Ein Anionenaustausch ist nur dann quantitativ, wenn die Fremdanionen in ihrem sauren Medium vorliegen; d. h., als Salze müßten sie vorher durch $H^{\oplus}$-Austausch in Säuren umgewandelt werden. Die Anionenaustauscher sind gegenüber Oxydationsmitteln (Sauerstoff, Chlor) unbeständig. Durch die Kombination von Kationen- und Anionenaustauschern bzw. durch Mischbettaustauscher wird das Wasser vollständig entsalzt, und die Austauschkapazität erschöpft relativ schnell. Die Ionenaustauscher sind sehr teuer. Bevorzugt finden sie in kleinen Wasserfilterstationen Anwendung. Im Mittel sind je Liter Wasser 2,6 g Austauscher erforderlich.

Die Ionenaustauscher sind regenerierbar, sind sie erschöpft, nicht mehr. Das giftige

Regenerat enthält unter Umständen hohe Konzentrationen an Giftstoffen. Es muß mit entsprechenden Entgiftungsstoffen entgiftet werden. Der Umgang macht je nach der Art der Gifte Sicherheitsmaßnahmen erforderlich.

Verfahrenstechnisch kann das Wasser entgiftet werden, indem man es durch die mit Austauschern gefüllte Säulen strömen läßt (gleich Säulenverfahren) oder daß man das Wasser mit den Austauschern vermischt und es dann nach einer bestimmten Verweilzeit abfiltriert (gleich Batch-Verfahren).

Aktivkohle kann aus Wasser die meisten Kampfstoffe, einschließlich Toxinkampfstoffe, adsorbieren. Sie ist nicht regenerierbar, es sei denn, sie wird ausgedämpft. Nach ihrer Verwendung muß sie vernichtet oder entgiftet werden. Zur Entgiftung des Wassers wird wie bei den Ionenaustauschern verfahren. Entweder wird das Wasser mit Aktivkohlepulvern vermischt und danach filtriert oder kontinuierlich durch Aktivkohlesäulen geleitet. In kleinen Wasserfilteranlagen verwendet man die Aktivkohlepulver als Suspension in Mengen von 300 bis 600 mg · l^{-1}. Vor der Filtration erfolgt Zusatz von Flockungsmitteln, z. B. Soda, Alaun. Im Prinzip entspricht dieser Entgiftungsprozeß der sonst üblichen Schönung des Wassers in Wasseraufbereitungsanlagen.

Mutschin beschreibt Versuche, Stickstoffyperit (Hydrochlorid), Lewisit, Sarin, Tabun, Arsenwasserstoff und Chlorpikrin über Aktivkohlesäulen aus dem Wasser zu entfernen. Die in Tabelle 22.7 enthaltenen Auszüge aus dieser Veröffentlichung weisen bereits auf die Grenze einer solchen Arbeitsweise hin. Die erreichten Endkonzentrationen genügen zwar den in den NATO-Armeen üblichen MZK-Werten (MZK = maximal zulässige Konzentration), liegen aber doch immer noch bedenklich hoch. Diesem Umstand kann sicherlich durch erhöhten Aktivkohleeinsatz begegnet werden, jedoch steigt der ohnehin schon erhebliche materielle Aufwand dadurch weiter an. Setzt man voraus, daß im Durchschnitt mit 100 ml Aktivkohle (= etwa 50 g) 10 l Wasser behandelt werden können, so ergeben sich für 1 m^3 bereits 5 kg

Tabelle 22.7 Entgiftung von Wasser über Aktivkohlesäulen
Aktivkohlemenge: jeweils 100 ml, Schichthöhe: 33 cm, Temperatur: 20 °C

Kampfstoff	Konzentration in mg · l^{-1}	Filtrat in l	Durchflußgeschwindigkeit in m · h^{-1}	Beladung der Aktivkohle in Masse-%	Endkonzentration in ppm
Stickstoffyperit (Salzform)	680	6,6	4	5,5	20
	150	11,0	4	3,7	20
	68	18,7	4	2,7	20
Sarin	10	–	2	–	0,01
	100	–	4	–	0,04 ... 0,07

Aktivkohle. Um beispielsweise Sarin bis an die Nachweisgrenze der biochemischen Verfahren zu entfernen, muß mit einem noch höheren Aktivkohleverbrauch gerechnet werden, unabhängig davon, ob kontinuierlich oder diskontinuierlich gearbeitet wird.

Nach EPSTEIN ist zur Herabsetzung einer Sarinkonzentration von 30 ppm auf 0,1 ppm für 1 m^3 Wasser eine Menge von 7 kg Pulverkohle erforderlich. Bei langsamer Filtration durch eine 20 bis 25 cm starke Aktivkohleschicht wird Botulinustoxin in einer Konzentration 1:5000 völlig aus dem Wasser entfernt (nach MARKARJAN u. a.). Ionenaustauscher erwiesen sich beim BTA als unwirksam.
Allgemein ist es unzweckmäßig, Aktivkohle selbständig zur Wasserentgiftung einzusetzen, sondern es empfiehlt sich vielmehr die Kombination mit chemischen Verfahren.
Neben der Aktivkohle eignen sich auch voluminöse Fällungen zur adsorptiven Bindung von Kampfstoffen. Allein aus der Kenntnis heraus, daß die Fällungsmethode in Wasserwerken lediglich zur Vorreinigung eingesetzt wird, läßt sich jedoch schlußfolgern, daß diese Methode bei der Wasserentgiftung nur unzureichende Ergebnisse zeitigt. Zur Vorbehandlung, die ja ohnehin notwendig ist, sollte sie dagegen anwendbar sein. Dafür spricht besonders die Tatsache, daß nur relativ geringe Mengen Chemikalien erforderlich sind. Je nach dem pH-Wert des Rohwassers reichen 10 bis 30 mg Aluminiumsulfat oder Eisen(III)-chlorid je Liter Rohwasser aus. Im Vergleich zur Aktivkohle ist das nur der zweihundertste Teil. Kombinationen von Fällungsverfahren und chemischen Methoden mit der Anwendung von Aktivkohle lassen sich, ausgehend von diesen Erkenntnissen, als zweckmäßig ansehen. Der relativ aufwendige Aktivkohleeinsatz sollte dabei der Feinreinigung vorbehalten bleiben. Aktivkohlefilter können gleichzeitig die Aufgabe erfüllen, Restchemikalien aus dem Wasser zu entfernen.

Kontrollfragen

1. Was sind Lösungsmittel?
2. Erläutern Sie an Hand von Beispielen den Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Löslichkeit!
3. Stellen Sie eine Reihenfolge der Löslichkeiten der wichtigsten Kampfstoffe im Wasser auf!
4. Beschreiben Sie die Vor- und Nachteile der Entgiftung durch Lösen an Hand der wichtigsten Anwendungsgebiete!
5. Teilen Sie die wichtigsten Lösungsmittel nach der Feuergefährlichkeit ein!
6. Welche Sicherheitsmaßnahmen sind beim Umgang mit Lösungsmitteln einzuhalten?
7. Erläutern Sie den Begriff Oberflächenspannung!
8. Nennen Sie wichtige Tenside!
9. Wie lassen sich Tenside für die Entgiftung einsetzen?
10. Welche Waschmittel eignen sich nicht für den gemeinsamen Einsatz mit Aktivchlorverbindungen?
11. In welchem Bereich liegen die Oberflächenspannungen organischer Flüssigkeiten?

12. Was versteht man unter Pluronics?
13. Welche Tenside setzen die Oberflächenspannung am stärksten herab?
14. Welche Eigenschaften haben die Fettalkoholsulfonate, und in welchen Waschmitteln sind sie anzutreffen?
15. Wie sind Waschgrundstoffe beschaffen?
16. Welche Konzentration an Tensid ist etwa erforderlich, um die niedrigste Oberflächenspannung bei Wasser zu erreichen?
17. Wie verhalten sich die Kampfstoffe auf Oberflächen verschiedener Art?
18. Wann ist die Benetzung einer Oberfläche durch eine Flüssigkeit möglich?
19. Wann kommt es zu einer vollständigen Verteilung einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche?
20. Begründen Sie die Anwendung von Waschlösungen zur Entgiftung technischer Mittel!
21. Welche Vorgänge sind bei der Waschentgiftung von Textilien zu erwarten?
22. Von welchen Faktoren ist eine Waschentgiftung von Textilien und anderen Bekleidungsartikeln abhängig?
23. Welche Funktion haben bei der Bekleidungsentgiftung Soda, Ammoniumkarbonat und Ammoniak?
24. Nennen Sie mögliche Anwendungsbereiche für Adsorptionsmittel zur Entgiftung chemischer Kampf- und Giftstoffe!
25. Worin besteht der Unterschied zwischen der physikalischen und chemischen Adsorption?
26. Wann wird von einer Adsorption und wann von einer Absorption gesprochen?
27. Nennen Sie Möglichkeiten der Entgiftung durch Absorption!
28. Von welchen Faktoren ist die Adsorption abhängig?
29. Was drückt eine Adsorptionsisotherme aus?
30. Wie unterscheidet man die Adsorptionsmittel?
31. Was versteht man unter der spezifischen Oberfläche eines Adsorbens?
32. Mit welchen Mitteln wird Aktivkohle zur Verbesserung ihrer Adsorptionseigenschaften imprägniert?
33. Weshalb werden Kohlenmonoxid, Blausäure, Phosgen, Phosphor- oder Arsenwasserstoff durch normale Aktivkohle nicht oder schlecht adsorbiert?
34. Eignen sich Silikagele zur Entgiftung?
35. Begründen Sie die Adsorptionsfähigkeit von Montmorillonit!
36. Wie kann die Adsorptionswirkung von Tonen der Art des Montmorillonits verbessert werden?
37. Beschreiben Sie die Vorgänge und die von ihnen abhängigen Faktoren in Atemschutzfiltern zur Entfernung von Schwebstoffen und Dämpfen aus der Einatmungsluft!
38. Aus welchen Komponenten setzen sich Entgiftungspuder zusammen?
39. Begründen Sie die Möglichkeiten des Hautschutzes mit imprägnierten Bekleidungsstücken!
40. Welche Vor- und Nachteile haben Ionenaustauscher und Aktivkohle zur Wasserentgiftung?

Literaturhinweise

Ainsworth, M., u. J. A. Butcher: Brit. Pat. 1 173 142 vom 20. 9. 1965 (veröffentlicht 3. 12. 1969).

Dosch, W.: Entgiftung chemischer Kampfstoffe. Umsetzungen mit Tetrakalziumaluminathydrat. Teil I–IV; in: Zivilverteidigung (Bad Honnef) (1970) 7/8, S. 72–76; (1970) 10, S. 35–38; (1970) 12, S. 39–40 u. (1971) 1, S. 39–42.

Dosch, W., u. H. Keller: Universelle Entgiftungsmittel für chemische Kampfstoffe; in: Zivilverteidigung (Bad Honnef) (1972) 2, S. 68–74.

Driscoll, D.: Moderne Mittel und Methoden der Aufbereitung von Wasser unter feldmäßigen Bedingungen; in: Zschr. f. Mil. Med. *7* (1966) 6, S. 351–354.

Epstein, J.: Nerve gas in public water; in: Public Health Reports *71* (1956), S. 995–962.

Gawalek, G.: Wasch- und Netzmittel, Berlin 1962.

Glarum, S. N., u. a.: US. Pat. 2984584 vom 31. 1. 1945 (veröffentlicht 16. 5. 1961).

Gruber, O., P. Jiřič, u. M. Räler: Molekularsiebe, Berlin 1968.

Kasper, G.: Die Verwendung von Atemschutzfiltergeräten der Industrie und Landwirtschaft zum Schutz vor Massenvernichtungsmitteln; in: Atemschutz-Information (Berlin) *3* (1964) 3, S. 66–67, u. *4* (1965) 1, S. 22–23.

Klose, K.: Sorptionsvorgänge beim Anwenden phosphororganischer Kampfstoffe vom Typ Sarin; in: Militärtechnik *6* (1966) 12, S. 450–452.

Leers, u. H. Bute: Die Wirkungsweise der Aktivkohlefilter; in: Atemschutz-Information (Berlin) *2* (1963) 1, S. 11–15.

Leers, u. H. Bute: Die Filtration der Atemgifte durch chemische und katalytische Vorgänge; in: Atemschutz-Information *2* (1963) 2, S. 32–36.

Leers, u. H. Bute: Die Wirkungsweise der Schwebstoff-Filter; in: Atemschutz-Information (Berlin) *3* (1964) 1, S. 11–14.

Loeb, L., u. a.: US. Pat. 3054695 vom 24. 6. 1957 (veröffentlicht 18. 9. 1962).

Markajan, M. K., u. a.: Sanierung von mit Botulinustoxin verunreinigtem Wasser. Übers. aus J. H. E. M. I. *4* (1960), S. 385–389.

Mutschin, A.: Welche Reinheitsforderungen sollen an Trinkwasser im ABC-Fall gestellt werden; in: Zivilschutz (Bad Honnef) (1963) 5, S. 164–170.

Mutschin, A.: Die Aufbereitung von Wasser im ABC-Fall; in: Zivilschutz (Bad Honnef) (1965) 12, S. 506–513.

Rausch, P.: Möglichkeiten des Hautschutzes; in: Zschr. f. Mil. Med. *6* (1965), S. 289–293.

Smissen, C. E. van der: Gebrauchszeit von Filteranlagen; in: Drägerheft (Lübeck) Nr. 284, April–Juni 1971.

Szczucki, E., u. K. Durka: O zjuriskac fizyko-chemicznych towarzyszacych procesom odkażania; in: Biul. Wojsk. Techn. J. Dabriwskiego *15* (1966) 8 und 10.

Timofejew, D. P.: Adsorptionskinetik, Leipzig 1967.

Trebbuis, W., und H. Balling: Mittel und Methoden der Entaktivierung und Entgiftung; Schriftenreihe Zivilverteidigung, Heft 5, Berlin 1972.

Weber, R.: Bau- und Wirkungsweise von Schwebstoff-Filtern; in: Angew. Chem. B. *20* (1948) 12, S. 335–336.

Zajíček, M.: K využití čistících postupů při odmořování bojové techniky; in: Techniky zpravodaj. (Praha) VX (1970) 3, S. 1–12.

Zaranski, K.: Bodki ochrony skóry przed bronia masowego rażenia; in: Przeglad wojsk ladowych (Warszawa) *14* (1972) 6, S. 196–201.

23. Natürliche Entgiftung

Kontrollfragen 242

23. Natürliche Entgiftung

Die natürliche Entgiftung (gleich Selbstentgiftung) vollzieht sich durch natürliche Vorgänge. Sie kann im Ergebnis chemischer und (oder) physikalischer Prozesse eintreten. Bewirkt wird sie durch Wind, Temperatur, Niederschläge, Feuchte oder Wärmestrahlung der Sonne und tritt auf in Wasser, Luft, auf den Oberflächen von technischen Kampfmitteln, Fahrzeugen, Bekleidung, Gebäuden, der Erde, Pflanzen und anderen Materialien. Es handelt sich hier um Vorgänge, die keine besonderen Handlungen im Sinne einer Spezialbehandlung erfordern, aber durchaus beschleunigt bzw. als eine Maßnahme zur Beseitigung der Vergiftung ausgenutzt oder berücksichtigt werden können.

Die physikalischen Prozesse wirken so, daß der Kampfstoff durch Verdunsten, Verdünnen oder mechanische Bewegungsformen lokal unwirksam wird. Durchaus kann dabei eintreten, daß die Vergiftung lokal beseitigt wird, jedoch an einer anderen Stelle eine neue Vergiftungsgefahr entsteht (gleich Sekundärvergiftung). Chemisch wird es sich meist um hydrolytische Umsetzungen handeln, die mehr oder weniger schnell je nach den natürlichen Inhaltstoffen des Erdbodens, von Oberflächenwasser und ähnlichem ablaufen.

Die natürliche Entgiftung ist von mehreren Faktoren abhängig, vor allem von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der angewandten Kampf- oder Giftstoffe, von der Art und Beschaffenheit des vergifteten Materials, von seiner Oberflächenbeschaffenheit, seiner Porosität, von seinem Vermögen, den flüssigen Kampfstoff eindringen zu lassen bzw. gas- oder dampfförmige zu adsorbieren. Sehr stark wird eine Selbstentgiftung mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit des über die Oberfläche hinweg strömenden Windes begünstigt. Bei sich nicht bewegenden Objekten ist es die Windgeschwindigkeit, bei sich bewegenden Objekten die Geschwindigkeit des Fahrwindes. Dabei spielt die Temperatur der Luft eine wesentliche Rolle, so daß z. B. bei hochsommerlichen Temperaturen, besonders bei fahrenden Objekten, eine schnelle Selbstentgiftung durch eine Quasi-Fönwirkung eintritt.

Aber auch die Oberflächentemperatur kann einen entscheidenden Einfluß nehmen. Bei einer mittleren Vergiftungsdichte von $30\,g \cdot m^{-2}$ kann die Selbhaftigkeit für Schwefelyperit auf unbewachsenem Boden bei Temperaturen unter 10 °C Tage, unter

Umständen Wochen, betragen, bei 25 °C etwa 1,5 Tage, wenn man von mittleren Windgeschwindigkeiten unter 1,5 $m \cdot s^{-1}$ ausgeht. Bei Sonneneinstrahlung können durchaus zwischen der Asphaltdecke einer Straße und dem unbefestigten Teil Temperaturunterschiede von mehr als 20 K auftreten. Von der stärker erwärmten Asphaltdecke verdampfen die Kampfstoffe bedeutend schneller als vom angrenzenden Territorium. Bei den in Betrieb befindlichen technischen Kampfmitteln und Fahrzeugen wird im Bereich des Motorraumes durch die Wärmeabgabe die Vergiftungsdichte bedeutend kleiner sein als auf anderen Teilen. Meist ist er nicht mehr vergiftet, was grundsätzlich auch für die Auspuffanlage zutrifft.

Förderlich für die Selbstentgiftung kann die Luft- oder Bodenfeuchte sein. Das trifft natürlich nicht auf hydrolysebeständige Kampfstoffe zu. Durchaus kann aber auch bei diesen Kampfstoffen eine Feuchte- oder Wasserschicht auf Oberflächen zur Verteilung und damit zu einer Verdünnung des Kampfstoffs beitragen, was wiederum eine Verdunstung begünstigt. Sehr günstig können Niederschläge in Form von Regen sein. Durch kräftigen Regen, besonders auch dann bei fahrenden Kampfmitteln usw., wird der Kampfstoff von den Oberflächen abgespült. Je löslicher er in Wasser ist, um so besser. Ungünstig wirkt sich hier eine stark verölte Technik aus, da sich die Kampfstoffe meist mit Mineralölen vermischen und diese dann mit beseitigt sein müßten.

Regen entfernt die Kampfstoffe von Straßen und auch von undurchlässigen Böden, sofern ein ausreichender Ablauf vorhanden ist. Das führt aber unter Umständen zur Ansammlung von Kampfstoffen an anderer Stelle. Je nach der Bodenstruktur werden bei kräftigen Regenfällen die Kampfstoffe mehr oder weniger tief in die tieferen Schichten gespült und mit der Zeit entgiftet. Eine Gefahr besteht in solchen Fällen bei hydrolysebeständigen Kampfstoffen, wenn man eventuell bei Schanzarbeiten derartige Schichten erreicht.

Bei der Vergiftung von Gelände, Straßen und Gebäuden (gleich Vergiftung des Territoriums) entspricht die Wirkungsdauer bzw. die Seßhaftigkeit der Zeitdauer der natürlichen Entgiftung (vgl. Tabelle 20.1). Bei leichtflüchtigen Kampfstoffen ist sie sehr kurz und beträgt wenige Minuten, bei schwerflüchtigen Kampfstoffen beträgt sie Stunden, Tage und unter ungünstigen Bedingungen sogar Wochen. Eine genaue Einschätzung der Seßhaftigkeit kann, ausgehend von der mittleren Vergiftungsdichte, an Hand von Nomogrammen, Tabellen oder Faustformeln unter Berücksichtigung der Kampfstoffart, der bodenmeteorologischen Verhältnisse, wie Windgeschwindigkeit, Luft- und Bodentemperatur, und der vertikalen Stabilität der Luft, sowie die Seßhaftigkeit beeinflussender Faktoren (Bewachsung, Bodenbeschaffenheit) vorgenommen werden. Selbstverständlich kann es keine Garantie dafür geben, daß die Selbstentgiftung nach Ablauf der ermittelten wahrscheinlichen Seßhaftigkeit tatsächlich beendet ist. In diesem Fall, wie auch in allen anderen Fällen, ist der natürliche Entgiftungserfolg mit den Mitteln der chemischen Aufklärung zu überprüfen und gegebenenfalls der Grad der Vergiftung erneut einzuschätzen.

Die natürliche Entgiftung ist praktisch die wichtigste Art der Entgiftung von Gebäuden und Territorium. Abgesehen von der Verwendung von Entgiftungsmitteln kann

sie gefördert werden. Das ist eventuell erforderlich bei der Schaffung von Gassen in vergifteten Geländeabschnitten, zur Verringerung oder Beseitigung der Vergiftungsgefahr, die von vergifteten Straßen, Plätzen usw. ausgeht. Hierfür eignet sich das Anlegen von Feuer unter Verwendung brennbarer Flüssigkeiten oder Materialien. Die angelegten Brände dürfen nicht außer Kontrolle geraten und die Objekte selbst nicht brennbar sein. Geeignet sind dazu auch Flammenwerfer.

Viele Kampfstoffe zersetzen sich bei längerer thermischer Einwirkung, oder sie verbrennen und bilden Produkte, die keine Kampfstoffeigenschaften mehr haben. Jedoch kann dabei ein nicht geringer Teil der Kampfstoffe unzersetzt verdampfen. Das führt zur Bildung sekundärer Kampfstoffwolken, die sich je nach den meteorologischen Verhältnissen mehr oder weniger weit verbreiten. Je intensiver und ausgedehnter die gelegten Brände sind, um so unwahrscheinlicher wird die Bildung gefährlicher Kampfstoffwolken.

Die Verwendung von Feuer als ein «natürliches» Entgiftungsmittel kann auch auf Objekte, technische Anlagen und anderes übertragen werden, die unbrennbar sind und bei denen durch die Flammwirkung oder durch die Hitze keine größeren Schäden entstehen als etwa bei der Verwendung von chemischen Entgiftungsmitteln.

Zur Schaffung von Gassen können auch gestreckte Ladungen Verwendung finden. Durch sie werden nicht nur das Erdreich verteilt, sondern auch beträchtliche Mengen Kampfstoff verdunstet.

Heiße oder Warmluft läßt sich zur Förderung einer Selbstentgiftung vielfältig und selbst in primitiver Weise nutzen. So kann die durch kleine Feuerstellen erwärmte Luft zur Entgiftung von Bekleidung (zur Beschleunigung der Desorption) und Ausrüstungsgegenständen dienen, indem diese in der Warmluft aufgehängt oder gewedelt werden. Auch läßt sich die Wärme, die von Motorräumen ausgeht, ausnutzen. Man kann so Geräte entsprechender Größe entgiften, besonders solche, die mit Entgiftungsflüssigkeiten nicht behandelt werden dürfen. In ähnlicher Weise eignen sich die heißen Verbrennungsgase, die die Auspuffanlagen verlassen.

Technisch läßt sich heiße oder Warmluft durch mobile Thermoaggregate erzeugen, mit denen im größeren Rahmen die Spezialbehandlung von technischen Kampfmitteln, die Entgiftung von Straßen, Gebäuden usw. durchgeführt werden kann.

Die natürliche Entgiftung ist relativ langwierig. Sie ist auch davon abhängig, ob die Vergiftung durch eine Verdampfungs- oder Detonationswolke erfolgte und ob es sich im letzten Fall um eine feindisperse oder um eine grobdisperse Verteilung des Kampfstoffs handelt bzw. von der Vergiftungsdichte. Die Selbstentgiftung verkürzt sich mit dem Grad der Verteilung. Das trifft auf Flächen von sich nicht bewegenden, aber besonders auf solche von sich bewegenden Objekten zu. Die Selbstentgiftung ist bei Objekten, die stehen oder sich nur langsam fortbewegen und durch eine Detonationswolke mit langwirkenden Kampfstoffen, wie VX, Soman oder Yperit, vergiftet wurden, äußerst minimal. Hier kann auf eine Spezialbehandlung nicht verzichtet werden. Handelt es sich um sich schnell bewegende Objekte, die durch Aerosol oder kleine Tröpfchen vergiftet wurden, so wird die Selbstentgiftung durch den Fahrwind in Abhängigkeit

von der Fahrgeschwindigkeit und der Lufttemperatur nach wenigen Fahrkilometern, sofern es sich um Sarin, Soman und Yperit handelt, eingetreten sein. Sie wird natürlich je nach der Oberflächenbeschaffenheit, der Einwirkungszeit des Kampfstoffs, der Art der technischen Kampfmittel und den vorhandenen Windschatten unterschiedlich eintreten. Werden durch Detonationswolken vergiftete Räume passiert, so ist der Vergiftungsgrad, sofern es zu keiner Staubbildung kommt, so gering, daß die Selbstentgiftung bei Fortsetzung des Marsches sehr schnell beendet ist.

Abgesehen von eventuell vergifteten Innenräumen, tritt nach dem Durchqueren von Verdampfungswolken die Selbstentgiftung auf sich bewegenden Objekten sehr schnell ein, so daß meist eine Spezialbehandlung überflüssig ist.

Die Verwendung von Erde, Sand oder anderen Materialien als natürliche Entgiftungsmittel zum Abdecken vergifteter Flächen fördert nur wenig eine Selbstentgiftung. Solche Mittel dienen lediglich zur Isolierung und je nach ihrer Beschaffenheit als Sorptionsmittel für flüssige Kampfstoffe oder ihre Dämpfe, ohne daß diese damit entgiftet werden. Durch sie wird die Möglichkeit eines Kontaktes und die Vergiftung der Luft ausgeschlossen.

Kontrollfragen

1. Schätzen Sie die Bedeutung der natürlichen Entgiftung ein!
2. Von welchen Faktoren ist die natürliche Entgiftung der Kampftechnik abhängig?
3. Wie wirkt sich die natürliche Entgiftung bei vergiftetem Territorium aus?
4. Wie kann der natürliche Entgiftungsvorgang gefördert werden?
5. Nennen und begründen Sie Beispiele für das Legen von Bränden zur Entgiftung!

Analytik chemischer Kampfstoffe und Giftstoffe

Untersuchung von Entgiftungsmitteln

24. Aufgaben der Kampfstoffanalytik

Kontrollfragen 248

24. Aufgaben der Kampfstoffanalytik

Allgemein formuliert, befaßt sich die chemische Analytik mit der Gewinnung von Informationen über die qualitative und quantitative Zusammensetzung und über die Struktur chemischer Individuen und Systeme. Die Aufgabenstellung für den Analytiker ist stets die Beantwortung einer oder mehrerer der drei Fragen:

1. Was liegt vor? (Qualitative Analyse)
2. In welcher Menge liegt es vor? (Quantitative Analyse)
3. Wie liegt es vor? (Strukturanalyse)

Der Aufgabenbereich des Kampfstoffanalytikers liegt hauptsächlich in der Beantwortung der beiden ersten Fragen, welche dann wie folgt formuliert werden:

1. Welcher Kampfstoff liegt vor? (Chemische Aufklärung)
2. Welche Kampfstoffkonzentration liegt in der Probe vor? (Chemische Kontrolle)

Die Frage nach der chemischen Struktur eines vom Gegner erstmals eingesetzten unbekannten Kampfstoffs ist nur mit hohem Aufwand zu beantworten, der unter Feldbedingungen kaum realisierbar ist. Die Arbeit des Kampfstoffanalytikers erstreckt sich über alle Funktionsbereiche der Analytik. Diese sind die Probenahme und Probevorbereitung, die Durchführung der Analyse und das Gewinnen von Information und das Darstellen von Ergebnissen. Zur Lösung seiner Aufgaben stehen dem Kampfstoffanalytiker chemische, physikalisch-chemische und physikalische Verfahren und die dazugehörigen verschiedenartigsten und den speziellen Einsatzbedingungen angepaßten Geräte und Ausrüstungen zur Verfügung. Die gewonnenen Informationen müssen eindeutig sein. Wenn kein spezifisches oder genügend selektives Nachweisverfahren zur Verfügung steht, kann durch Kombination von Verfahren oder durch vorgeschaltete Trennverfahren, zum Beispiel durch eine chromatografische Trennung, eine Eindeutigkeit der Information erreicht werden.

Die Kampfstoffanalytik ist ein Teilgebiet der allgemeinen Aufgabenstellung des Schutzes vor chemischen Massenvernichtungsmitteln. Die verschiedenartigen Maßnahmen der militärischen und zivilen Verteidigung im Falle eines Angriffes mit chemischen Waffen werden durch die qualitative und quantitative Erfassung der Kampfstoffe eingeleitet und in ihrer Durchführung kontrolliert. Es sind im wesentlichen zwei

Hauptaufgaben, die der Kampfstoffanalytik im Rahmen dieser Schutzmaßnahmen zukommen:

1. die rechtzeitige Warnung durch ständige Luftüberwachung oder chemische Aufklärung und Beobachtung mit der Zielstellung, das sofortige Anlegen der erforderlichen Schutzausrüstung bei Feststellung von Kampfstoffen zu veranlassen und nach Ermittlung der Art des eingesetzten Kampfstoffes und des Einsatzortes gezielte Schutzmaßnahmen für Menschen und Tiere und die Beseitigung der Folgen des Angriffes einzuleiten;
2. die Kontrolle der Arbeiten zur Beseitigung der Folgen eines Kampfstoffangriffs.

Eine weitere Aufgabe, die in den Arbeitsbereich des medizinischen Dienstes übergreift, ist die Diagnose einer Vergiftung mit chemischen oder biochemischen Untersuchungsmethoden. Die Art der angewandten analytischen Verfahren wird auf diese Aufgaben abgestimmt. Für die rechtzeitige Warnung sind automatisch arbeitende Luftüberwachungsgeräte, die auf Grund eines chemisch-physikalischen oder rein physikalischen Nachweissystems bei Anwesenheit geringster Konzentrationen an Kampfstoff ein Signal geben, von vorrangiger Bedeutung. Der ersten Aufklärung bei Verdacht eines Kampfstoffangriffes und der Aufklärung von Geländeabschnitten und Wasserentnahmestellen stehen vorzugsweise einfach zu handhabende qualitative Nachweismittel wie Nachweispapiere und Indikatorröhrchen zur Verfügung. Anspruchsvollere Verfahren mit quantitativer Aussage über die Menge des im Probenmaterial enthaltenen Kampfstoffes bleiben hauptsächlich den Kofferlaboratorien und fahrbaren und stationären Feldlaboratorien vorbehalten. Auf dieser Ebene finden auch Methoden zur chemischen Charakterisierung und Identifizierung unbekannter, vom Gegner erstmals eingesetzter Kampfstoffe Anwendung. In diesem speziellen Fall finden elementaranalytische Verfahren, Nachweise funktioneller Gruppen und physikalische Methoden, wie Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes, des spezifischen Gewichtes, des Brechungsindexes, und im stationären Labor die spektroskopischen Verfahren Anwendung.

Kontrollfragen

1. Erläutern Sie den Aufgabenbereich des Kampfstoffanalytikers im Rahmen der allgemeinen Aufgabenstellung der chemischen Analytik!
2. Welche Hauptaufgaben hat die Kampfstoffanalytik im Komplex der Maßnahmen des Schutzes vor Massenvernichtungsmitteln?
3. Welche Unterschiede bestehen zwischen der chemischen Aufklärung und der chemischen Kontrolle?

25. Grundlagen und Besonderheiten der Kampfstoffanalytik

25.1. Arbeitsweise 251
25.2. Arbeitsplatz und Arbeitsmittel 253
25.3. Protokollführung 254
25.4. Arbeitsschutz 255
25.5. Bewertung der analytischen Methoden 256
25.6. Entwicklung der Kampfstoffanalytik 261
Kontrollfragen 263

25. Grundlagen und Besonderheiten der Kampfstoffanalytik

Die analytische Erfassung der Kampfstoffe zeigt viele Parallelen zur Analyse industrieller Giftstoffe, und nicht wenige Methoden und Geräte genügen den Anforderungen beider Aufgabenbereiche. Beispiele für industrietoxikologisch wie militärisch gleichermaßen interessierende Giftstoffe sind Phosgen, Blausäure und einige insektizide organische Phosphorverbindungen. Einige der für zivile Belange ausgearbeiteten Analysenmethoden und Geräte, insbesondere für den Nachweis der Umweltverschmutzung, haben deshalb Bedeutung für die analytische Erfassung der Kampfstoffe erlangt und umgekehrt. Für beide Bereiche gilt die grundsätzliche Forderung, daß die Empfindlichkeit der Methoden der Toxizität der nachzuweisenden oder zu bestimmenden Giftstoffe angepaßt sein muß. Die Besonderheiten der feldmäßigen Kampfstoffanalytik liegen hauptsächlich in den äußeren Umständen, unter denen gearbeitet werden muß, und in der meist bestehenden Forderung nach Anwendbarkeit der Methoden auf die unterschiedlichsten Probenmaterialien. Abgesehen von den Erschwernissen bei der chemischen Aufklärung im Gefecht, sind auch die in den fahrbaren Feldlaboratorien und selbst die im Hinterland von den Zivilverteidigungsorganen nach einem Kampfstoffüberfall auszuführenden Untersuchungen, trotz der in Friedenszeiten durchgeführten Übungen, nicht vergleichbar mit den routinemäßigen Analysen von Industriegiften. Die Notwendigkeit, in möglichst kurzer Zeit ein äußerst zuverlässiges Ergebnis zu liefern, stellt an den Kampfstoffanalytiker sehr hohe Anforderungen. Die Entscheidungen, die auf Grund seines Untersuchungsergebnisses getroffen werden, sind von lebenswichtiger Bedeutung für viele Menschen. Es sei als Beispiel nur die Entscheidung über die Freigabe von Trinkwasser oder Lebensmitteln genannt. Hinzu kommt die physische Belastung durch das Tragen von Schutzmaske und Schutzbekleidung.

25.1. Arbeitsweise

Die in einem kampfstoffanalytischen Laboratorium in Friedenszeiten durchzuführenden Arbeiten unterscheiden sich, abgesehen von den arbeitsschutztechnischen Erfordernissen, nicht wesentlich von denen in üblichen analytischen Laboratorien. Anders liegen die Verhältnisse im Ernstfall im Feldlabor. Im Fall eines Angriffs mit chemi-

schen Waffen sieht sich der Feldlaborant innerhalb eines kurzen Zeitraumes einer großen Anzahl der unterschiedlichsten Proben gegenüber. Er muß seine Arbeitsorganisation diesem Probenmaterial jeweils anpassen, um trotz der eingeschränkten technischen und räumlichen Möglichkeiten in kürzester Zeit die Meldungen mit eindeutigen Ergebnissen zu geben. Jede unnötige Standzeit der Proben im Labor hat zur Folge, daß wichtige Entscheidungen aufgeschoben werden. Dazu kommt, daß die Giftstoffe in den Proben verschiedenen Veränderungen durch Hydrolyse, Oxydation, Reaktionen mit Inhaltsstoffen des Probenmaterials usw. unterliegen. Die Erfahrungen zur Meisterung solcher Situationen können nur durch eine Vielzahl von Übungen unter realen Bedingungen erworben werden. Diesen Übungen werden Berechnungen über die Anzahl der Proben und Verteilung auf die verschiedenen Probenarten, die sich aus bestimmten Gefechtssituationen ableiten lassen, zugrunde gelegt. Die Hauptvoraussetzung für eine schnelle und bewegliche Arbeitsweise ist die umfassende theoretische und praktische Beherrschung der jeweiligen Arbeitsvorschriften. Die wesentlichsten Probevorbereitungs- und Analysenverfahren müssen letztlich ohne ständige Zuhilfenahme der Vorschrift ausgeführt werden können. Diese unerläßliche Forderung stellt an die Qualifikation des Feldlaboranten hohe Ansprüche.

Bei der Durchführung von Giftstoffanalysen sind einige wichtige Hinweise zu beachten, die auch für die Arbeitsweise des Feldlaboranten Geltung haben. Alle eingehenden Proben sind, soweit es nicht schon vom Aufklärer durchgeführt wurde, sorgfältig und eindeutig zu beschriften, um Verwechslungen mit all ihren Folgen auszuschließen. Bei der Vorbereitung zur Analyse ist eine gute Aufteilung des Probenmaterials notwendig. Da die Probe nur einmal vorhanden ist, muß stets eine genügende Menge aufgehoben werden, um die Analyse notfalls wiederholen zu können. Von größter Wichtigkeit ist die Sauberkeit der Gefäße und der für das Abmessen der Probe benutzten Pipetten, Spatel und dergleichen, um die Gefahr der Übertragung von Giftstoff aus anderen Proben auszuschließen. Da der Nachweis der Kampfstoffe hauptsächlich mit hochempfindlichen Halbmikro- und Mikromethoden erfolgt, ist die Reinheit der verwendeten Reagenzien von großer Bedeutung. So enthalten zum Beispiel Schwefelsäure und Zink stets in geringen Mengen Arsen. Hier gilt der Grundsatz, daß mit den Reagenzien nicht mehr Giftstoff eingeschleppt werden darf, als mit der Empfindlichkeit der Methode nachweisbar ist. Dieser geringe Arsengehalt stört also nicht, wenn die in den Vorschriften angegebenen Mengen an Säure und Metall eingehalten werden, kann aber in Erscheinung treten, wenn die Mengen erhöht werden. Selbstverständlich dürfen nur Schwefelsäure mit dem Reinheitsgrad «pro analysi» und Zink für forensische Zwecke zum Arsennachweis verwendet werden. Die Durchführung eines Blindversuches gibt bei diesem und bei anderen Nachweisen die notwendige Sicherheit, daß die verwendeten Reagenzien von genügender Reinheit sind.

Der Begriff der Reinheit ist relativ, absolut reine Reagenzien gibt es kaum.

Oftmals stehen für den Nachweis eines Giftstoffes mehrere Nachweismethoden zur Verfügung. In diesem Falle wähle man, sofern genügend Probensubstanz zur Verfügung steht, die für den betreffenden Giftstoff charakteristischste Reaktion aus, die nicht die

empfindlichste zu sein braucht. Letztere wird, da sie meistens störempfindlicher ist, nur angewandt, wenn eine geringe Menge an Probensubstanz keine andere Wahl läßt. Ein zweifelsfreier spezifischer Nachweis beweist mehr als viele unspezifische Reaktionen, die vielleicht der bequemeren Handhabung halber gewählt wurden.

25.2. Arbeitsplatz und Arbeitsmittel

Die Minimalforderung, die an ein für kampfstoffanalytische Arbeiten geeignetes Laboratorium zu stellen ist, ist das Vorhandensein eines Abzuges und gefliester Arbeitstische. Den Idealfall stellen Laboratorien dar, deren Fußböden und Wände gleichfalls gefliest sind und die über eine Schleuse mit Dusche verfügen. In der Abwasserleitung des Labors muß sich vor der Einmündung in die Kanalisation ein Abscheider, der mit Alkali beschickt werden kann, befinden. An die Leistungsfähigkeit des Abzuges sind, vor allem bei Arbeiten mit phosphororganischen Kampfstoffen, besondere Anforderungen zu stellen. Wenn möglich, sollte die Strömungsgeschwindigkeit der Luft im Abzug mindestens 0,7 m/s betragen. Der Abzug soll mit einer Filtereinrichtung versehen sein, die eine Vergiftung der Atmosphäre mit Kampfstoffdämpfen verhindert.
Eine bei Ausfall des Netzstroms automatisch anlaufende Notstromanlage sichert bei Störungen im Energienetz, mit denen nicht nur im Kriegsfalle zu rechnen ist, die Weiterführung der Arbeiten und verhindert Unfallsituationen, die zum Beispiel bei überraschender Dunkelheit entstehen können. Zweckmäßig ist auch die Bereitstellung behelfsmäßiger Heizquellen wie Spiritusbrenner oder einer Propangasanlage und die Bevorratung von Wasser.
Bei ungefliesten Arbeitstischen kann eine untergelegte Kunststoff- oder Glasplatte die leichte Entgiftbarkeit des Arbeitsplatzes gewährleisten, weshalb auch statt hölzerner Reagenzglas-, Reagenzflaschen- und Filtriergestellen solchen aus Kunststoffen der Vorzug zu geben ist. Während im allgemeinen alle in üblichen Laboratorien gebräuchlichen Glasgeräte für kampfstoffanalytische Arbeiten Verwendung finden können, ist die Benutzung normaler Pipetten, auch wenn nicht mit Schutzmaske gearbeitet wird, nicht zulässig. Das Abmessen der Probe- und Reagenzlösungen erfolgt mit Kolbenpipetten (Sicherheitspipetten) – die sich auch durch Verbindung einer normalen Pipette über ein kurzes Stück Gummischlauch mit einem medizinischen Glasspritzenkolben leicht selbst herstellen lassen – oder mit Tropfpipetten mit Gummiball oder Gummisauger. Auf die übersichtliche Aufteilung des Arbeitsplatzes ist besonderer Wert zu legen; Gefäße mit Kampfstoffe enthaltenden Probenmaterialien oder Lösungen müssen eindeutig gekennzeichnet und an speziell dafür vorgesehenen Plätzen abgestellt werden. Gefäße mit reinen Kampfstoffen und konzentrierten Lösungen werden unter dem Abzug in größeren, mit körniger Aktivkohle gefüllten Schalen aufbewahrt. In greifbarer Nähe sind entsprechende Mengen an Entgiftungsmitteln bereitzustellen.
Nach Abschluß der Arbeiten sind alle Glasgeräte, die mit Kampfstoffen in Kontakt

gekommen sind, zu entgiften. Das geschieht zweckmäßig durch Einwirkung der betreffenden Entgiftungslösung über Nacht, wobei beim Eintauchen auf gleichmäßige Benetzung aller Oberflächen zu achten ist. Nach erfolgter Entgiftung müssen die Geräte sehr sorgfältig durch Abspülen mit Wasser und anderen Reinigungsmitteln von den Entgiftungsmittelresten befreit werden, da diese, besonders bei Spurennachweisen, das Analysenergebnis in starkem Maße beeinflussen können. Vergiftete Gummischläuche werden nach der Arbeit verbrannt, das gilt auch für Gummi- und Korkstopfen.

Da die meisten Entgiftungsmittel korrosive Gase oder Dämpfe an die Raumatmosphäre abgeben, müssen empfindliche Geräte wie Waagen und Photometer, deren Unterbringung im selben Raum aus arbeitstechnischen Gründen notwendig ist, durch Schutzhauben aus Kunststoffolien oder Kästen aus PVC oder Piacryl geschützt werden.

Über die Ausstattung der feldanalytischen Arbeitsplätze werden bei der Beschreibung dieser Einrichtungen in einem späteren Kapitel noch nähere Ausführungen gebracht.

25.3. Protokollführung

Bei der Durchführung feldanalytischer Arbeiten wird vor Beginn der Untersuchung, soweit vorhanden, die der Probe beigefügte Meldung des Aufklärers ausgewertet. Alle Schlußfolgerungen, die sich aus den darin enthaltenen Hinweisen auf die Art des Kampfstoffes ziehen lassen, und die Ergebnisse bereits vom Aufklärer durchgeführter Nachweise mit Massennachweismitteln werden in das Arbeitsbuch eingetragen. Danach wird an Hand der zur Verfügung stehenden Arbeitsvorschriften und Ausrüstung das Untersuchungsprogramm festgelegt, das am schnellsten das geforderte Ergebnis liefert. Die angewandten Analysenmethoden, alle Beobachtungen und schließlich das Ergebnis mit den bei quantitativen Analysen notwendigen Berechnungen werden im Arbeitsbuch angeführt. Nach Abschluß der Untersuchung dienen diese Unterlagen für die Anfertigung der Meldung oder eines Protokolls bei eventueller Weitergabe der Probe an eine Untersuchungsstelle auf der nächsthöheren Ebene. Das Arbeitsbuch muß, um bei Rückfragen Auskunft geben zu können, sorgfältig aufbewahrt werden.

Eine Bemerkung ist zur Berechnung quantitativer Analysen im Feldlabor erforderlich. Durch die angestrebte Vereinfachung in der Arbeitsweise erreichen die quantitativen Methoden der Feldanalytik naturgemäß nicht die Genauigkeit der mit höherem zeitlichem und technischem Aufwand betriebenen Verfahren in stationären Laboratorien. Darauf muß bei der Berechnung der Ergebnisse Rücksicht genommen werden. Es ist zum Beispiel sinnlos, den bei der biochemischen Methode mit Papieren gefundenen Hemmwert bis auf Dezimalstellen hinter dem Komma auszurechnen oder die nach Adsorption an Aktivkohle, Extraktion und kolorimetrische Bestimmung ermittelte Konzentration von Yperit in Wasser auf drei Stellen genau anzugeben. Diese übertriebene Berechnung erweckt nur falsche Vorstellungen von der Genauigkeit dieser Methoden, die andererseits den feldanalytischen Erfordernissen vollauf genügen.

25.4. Arbeitsschutz

Bei der Durchführung kampfstoffanalytischer Arbeiten muß eine der Giftigkeit des Kampfstoffs entsprechende und von der Art der Arbeit und den Raumverhältnissen abhängige Schutzbekleidung getragen werden. Die relativ geringen Substanzmengen dürfen nicht Anlaß zur Vernachlässigung des notwendigen Schutzes sein. Die Toxizität der modernen Kampfstoffe, insbesondere der Phosphororganyle, ist so hoch, daß der Kontakt mit Tröpfchen und verdünnten Lösungen oder die Inhalation geringster Konzentrationen schwere oder gar tödliche Vergiftungen bewirken kann. Hinzu kommt der Kumulationseffekt bei wiederholter Aufnahme unterschwelliger Dosen. Die Vielgestaltigkeit der bei analytischen Arbeiten ausgeführten Manipulationen und die oftmals erfolgende Verteilung des Giftstoffs auf eine Vielzahl von Gefäßen bergen bei ungenügender Beachtung des Arbeitsschutzes in starkem Maße die Gefahr einer Vergiftung.

Bei Arbeiten mit reinen Kampfstoffen und hochkonzentrierten Lösungen von Kampfstoffen, die durch Hautkontakt und auf dem Inhalationswege wirken, sind Schutzbekleidung, Schutzhandschuhe und Schutzmaske zu tragen. Auf die Schutzmaske darf nur bei Arbeiten mit verdünnten Lösungen oder bei Arbeiten unter einem Abzug, von dessen Leistungsfähigkeit und einwandfreier Funktion man sich durch eine Rauchprobe überzeugt hat, verzichtet werden, jedoch ist die Schutzmaske stets in Bereitschaft zu halten. Bei der Untersuchung unbekannter Proben wird sie so lange aufbehalten, bis Klarheit darüber gewonnen wurde, daß kein phosphororganischer Kampfstoff vorliegt. Zu allen kampfstoffanalytischen Arbeiten werden grundsätzlich Schutzhandschuhe (auch Operations- oder Sezierhandschuhe) getragen. Da flüssige Kampfstoffe die relativ dünnen Operations- oder Sezierhandschuhe in bestimmten Zeiten, die von der Art des Kampfstoffes und von der Qualität und Dicke des Materials abhängig sind, zu durchdringen vermögen, muß jeder Kontakt durch ständige Aufmerksamkeit vermieden werden. Ist im Fall der Berührung mit Kampfstoff ein sofortiger Wechsel der Handschuhe möglich, können diese entgiftet werden; bei längerer Einwirkung des Kampfstoffes werden sie anschließend verbrannt.

Der Zustand der Schutzausrüstung wird jeweils vor Beginn der Arbeiten überprüft, und beschädigte wird repariert oder durch neue ersetzt. Die Dichtheit der Schutzmaske wird entsprechend den geltenden Vorschriften kontrolliert; Schutzhandschuhe werden vor der Verwendung durch Aufblasen auf Dichtheit geprüft.

Zur Arbeitsvorbereitung gehört die Bereitstellung ausreichender Mengen an wirksamen Entgiftungsmitteln. Zum Auftupfen verschütteter Kampfstofflösungen werden am Arbeitsplatz Zellstoffstückchen bereitgelegt, die nach Gebrauch in einen Eimer mit Entgiftungslösung gegeben werden. Größere Mengen verschütteten Kampfstoffes werden mit fein gekörnter Aktivkohle abgedeckt, danach wird die Fläche mit Entgiftungslösung behandelt.

Da die Verständigung bei angelegter Schutzmaske und -bekleidung erschwert und zudem das Blickfeld eingeengt ist, muß das Arbeitsprogramm vor Beginn der Arbeiten

exakt abgesprochen sein, um Mißverständnisse auszuschließen. Aus den gleichen Gründen sind nicht mehrere verschiedene und voneinander unabhängige Arbeiten mit Kampfstoffen in einem Raum auszuführen.
Über Möglichkeiten zur Ersten Hilfe bei Kampfstoffvergiftungen muß jeder mit derartigen Arbeiten Betraute eingehend belehrt sein.
Nach Beendigung der Arbeiten sind erst Schutzbekleidung und die Handschuhe, zuletzt die Maske abzulegen. Die Handschuhe werden in einen Eimer mit schwacher Entgiftungslösung gegeben; die Schutzbekleidung wird sofort mit Entgiftungslösung abgewaschen. Beim Tragen von geschlossenen Schutzanzügen sind in Abhängigkeit von der Raumtemperatur bestimmte höchstzulässige Arbeitszeiten einzuhalten, um die Gefahr einer Überhitzung und eines daraus resultierenden Wärmeschockes auszuschalten.

25.5. Bewertung der analytischen Methoden

Bei der Beurteilung der Verfahrensweise zur Analyse chemischer Verbindungen hat sich eine Betrachtung unter Aspekten der Informationstheorie durchgesetzt. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Analyse einer beliebigen Probe stets bedeutet, einen bestimmten Anteil der in der Probe gespeicherten Information über die qualitative und quantitative Zusammensetzung zu gewinnen. Formal gesehen, kann der Nachweis eines chemischen Elementes oder einer Verbindung der Nachrichtenübermittlung über einen rauschgestörten Kanal gleichgesetzt werden. Es ist deshalb möglich, die Prinzipien der Signalübertragung und Identifizierung auf die analytische Chemie zu übertragen. Analysenverfahren können in der Form einer Informationskette dargestellt werden, wie die schematische Darstellung nach Doerffel in Bild 25.1 zeigt.
Als Informationsquelle ist die ursprüngliche Probe anzusehen. Nach einer meistens notwendigen Vorumformung (Probevorbereitung durch Lösen, Trennung durch Ex-

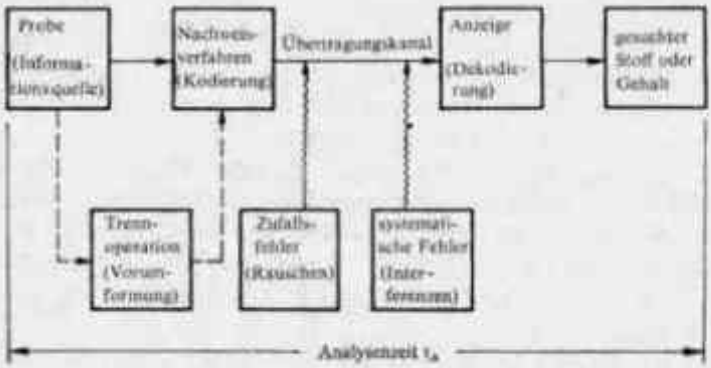


Bild 25.1 Darstellung von Analysenverfahren als Informationskette

traktion oder Chromatografie usw.) wird durch das Nachweisverfahren ein analytisch verwertbares Signal erzeugt und dem Empfänger zugeleitet. Das sind Geräte, die das Signal in eine meßbare Größe umwandeln oder, im Fall der visuellen Auswertung qualitativer Nachweise, auch das menschliche Auge. Am Ende der Informationskette werden Signale für stoff- oder mengenabhängige Größen erhalten, so zum Beispiel bei chemisch-analytischen Methoden als stoffspezifische Signale Fällungen, Färbungen, Gasentwicklung und als mengenabhängige Signale die Masse des Niederschlags, die Extinktion der Lösung und das Gasvolumen. Die stoffspezifischen Signale sind identisch mit dem in der ursprünglichen Probe enthaltenen Signal. Die mengenabhängigen Signale werden in stärkerem Maße durch eine statistisch verteilte Störgröße, den zufälligen Fehler (Rauschen), beeinflußt, durch den auch der kleinste nachweisbare Meßwert festgelegt wird.

Die im Bild 25.1 dargestellte Informationskette wird in der Zeit t_A, dem Zeitbedarf der Analyse, durchlaufen. Für die Zuverlässigkeit des Analysenergebnisses ist es wichtig, daß t_A wesentlich kleiner ist als die Zeit, innerhalb der sich die qualitative oder quantitative Zusammensetzung der Probe ändert.

Die von SHANNON entwickelte Gleichung für den Informationsgehalt (H) informationsliefernder Systeme

$$H = \sum_{i=1}^{m} p_i \cdot \mathrm{ld}\,\frac{1}{p_i} \quad \text{[bit]}$$

ist auch in der Analytik anwendbar. In dieser Gleichung ist p_i die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten bestimmter Ereignisse (Analysenergebnisse). Der Informationsgehalt ist Null, wenn ein bestimmtes Ereignis mit Sicherheit erwartet werden kann, und erreicht ein Maximum, wenn alle m Ereignisse gleich wahrscheinlich sind. Das ergibt sich aus $p_1 = p_2 = \ldots p_i = \ldots p_m = 1/m$ und daraus:

$$H_{max.} = \mathrm{ld}\, m \quad \text{[bit]}$$

Bei der qualitativen Analyse einer Probe auf einen bestimmten Giftstoff sind 2 Ereignisse möglich:

m_0 Abwesenheit des gesuchten Giftstoffes,
m_1 Anwesenheit des gesuchten Giftstoffes.

Besteht die gleiche Wahrscheinlichkeit für die An- oder Abwesenheit des Giftstoffes, ergibt sich:

$$H_{max.} = \mathrm{ld}\, 2 = 1 \text{ bit.}$$

Wird durch Vorinformationen die Wahrscheinlichkeit der Anwesenheit des gesuchten Giftstoffes erhöht, so verringert sich der nach der SHANNON-Gleichung berechenbare Informationsgehalt.

Bei systematischen qualitativen Analysen, zum Beispiel beim Nachweis der Kampfstoffe im Feldlabor, wird man immer versuchen, durch entsprechende Maßnahmen und Reaktionen auf die einfache ja/nein-Auswahlentscheidung (Binärentscheidung)

zu kommen. Durch Vorinformationen, die sich an Hand des Meldezettels, der Ergebnisse von Voruntersuchungen und im Verlauf der systematischen Analyse ergeben, wird die Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit eines bestimmten Kampfstoffs erhöht und der berechenbare Informationsgehalt des Analysensystems weiter verringert. Eine reine bit-Zählung erlaubt also nicht grundsätzlich eine problemorientierte Wertung eines analytischen Informationssystems. Für den Fall der qualitativen Analyse ergibt sich, daß die Analysenmethode optimal ist, wenn das zur Gewinnung eines gesicherten Ergebnisses erforderliche Informationsvolumen gering ist. Für die Bewertung von Verfahren, die für die Lösung der gleichen analytischen Aufgabenstellung verwendet werden können, sind solche Berechnungen des Informationsgehalts brauchbar, doch dürfen weitere Bewertungsmerkmale nicht außer acht gelassen werden. Diese Bewertungsmerkmale für analytische Verfahren sind:

a) Erfassungsgrenze,
b) Selektivität,
c) Zeitbedarf,
d) Mengenbereich (Konzentrationsbereich),
e) Schwierigkeitsgrad,
f) apparativer Aufwand,
g) Kosten/Nutzen-Verhältnis.

Für die objektive Bewertung des Leistungsvermögens der in der Feldanalytik hauptsächlich angewandten qualitativen Nachweismethoden interessiert besonders die Erfassungsgrenze, welche die Empfindlichkeit des Verfahrens charakterisiert. Der Begriff der Empfindlichkeit wurde in der Vergangenheit in recht unterschiedlichem Sinne gebraucht. Insbesondere blieb unklar, ob mit Empfindlichkeit grundsätzlich gemeint ist die kleinste Menge oder das größte Verdünnungsverhältnis, bei dem die Substanz noch nachweisbar ist. Von FEIGL wurde dann der Begriff der Erfassungsgrenze eingeführt, der sich weitgehend durchgesetzt hat.

Die Erfassungsgrenze wird definiert als der Gehalt, der zuverlässig ein sicher vom Blindsignal unterscheidbares Analysensignal liefert. Unter Bezugnahme auf die informationstheoretische Betrachtungsweise kann die Erfassungsgrenze als kleinster nachweisbarer Gehalt auch definiert werden als diejenige Konzentration oder Menge, die bei «Dekodierung» durch das jeweilige Analysenverfahren den Informationsgehalt von 1 bit trägt.

Die Erfassungsgrenze ist demnach streng zu unterscheiden von dem Begriff der Nachweisgrenze. Dieser von KAISER vorgeschlagene Begriff ist die statistische Definition des Nachweisvermögens für messende Analysenverfahren. Die Nachweisgrenze liegt unterhalb der Erfassungsgrenze im sogenannten Gebiet der unsicheren Reaktion, wo der Nachweis manchmal gelingt, manchmal mißlingt. Bei der Nachweisgrenze gelingt er in 50% der Fälle.

Als weiterer Begriff für die Charakterisierung des Nachweisvermögens qualitativer Analysenverfahren wurde von FEIGL die Grenzkonzentration definiert als diejenige Mindestkonzentration (Verdünnung), bei welcher der Nachweis der gelösten Substanz noch zuverlässig gelingt. Zwischen der Erfassungsgrenze und der Grenzkonzentration besteht eine einfache Beziehung:

$$\text{Grenzkonzentration} = 1 : \frac{\text{Volumen der Probenlösung (in Milliliter)} \cdot 10^6}{\text{Erfassungsgrenze (in Mikrogramm)}}$$

Sind andererseits die Konzentration der Lösung und das Volumen, welches für den Nachweis verwendet wird, bekannt, kann daraus die Erfassungsgrenze berechnet werden.

Ein Beispiel soll die Begriffe verdeutlichen:
Für einen Tüpfelnachweis, der mit einem Tropfen der Probenlösung (0,05 ml) durchgeführt wird, ist eine Erfassungsgrenze von 0,2 µg angegeben. Die Grenzkonzentration beträgt demnach:

$$1 : \frac{0{,}05 \cdot 10^6}{0{,}2} = 1 : 250000$$

Bei Gelingen des Nachweises in 1 ml Probenlösung würde die Grenzkonzentration 1 : 5000000 betragen oder, anders ausgedrückt, 1 g der Substanz ist noch in 5000 l Probenlösung nachweisbar. Derartig niedrige Grenzkonzentrationen werden tatsächlich oft erreicht.

Strenggenommen wäre zur vollständigen Bewertung des Nachweisvermögens eines Nachweises die Angabe der Erfassungsgrenze, welche die Mengenempfindlichkeit ausdrückt, und der Grenzkonzentration, welche die Konzentrationsempfindlichkeit ausdrückt, erforderlich.

In der angelsächsischen Fachliteratur findet man als Empfindlichkeitsangabe noch häufig die Bezeichnungen ppm (= parts pro million: Teile je Million) und ppb (= parts pro US-billion: Teile je Milliarde). Oftmals erfolgt die Angabe völlig unexakt ohne Hinweis, ob es sich um Gaskonzentrationen oder die Konzentration von Lösungen handelt. Als Konzentrationsangabe bei Lösungen ist ppm gleichzusetzen mit Milligramm je Liter oder Mikrogramm je Milliliter. Erfolgt die Angabe bei Gas- oder Dampfkonzentrationen, kann nach folgender Formel auf die gebräuchliche Dimension Gramm je Kubikmeter oder Milligramm je Liter umgerechnet werden:

$$\frac{\text{ppm} \cdot M \cdot P}{62360 \cdot T} = [\text{g/m}^3], [\text{mg/l}]$$

M – Molekülmasse der Substanz
P – Luftdruck in Torr
T – Temperatur in Kelvin

Man wird oft die Erfahrung machen, daß bei der Nacharbeitung eines Nachweises die angegebene Erfassungsgrenze nicht erreicht werden kann, obwohl die geforderten Bedingungen hinsichtlich Reagenzkonzentration, Probenvolumen, zeitlichem Ablauf, Temperatur exakt eingehalten wurden. Es sind hauptsächlich zwei Gründe, die diesen unangenehmen Effekt bewirken. Einmal kann durch Begleitstoffe in der Probenlösung, die bei der Ausarbeitung des Nachweises nicht berücksichtigt wurden, das Signal in unterschiedlichem Maße unterdrückt und damit die Erfassungsgrenze verschoben werden, zum andern hat bei visueller Auswertung das individuell unterschiedliche Vermögen der Beobachter, eine schwache Färbung oder Trübung zu erkennen, einen erheblichen Einfluß auf die ermittelte Erfassungsgrenze. Außerdem ist die visuelle Erkennbarkeit solcher Analysensignale von zufälligen Faktoren abhängig wie den Lichtverhältnissen oder der Wahl des geeignetsten Hinter- oder Untergrundes. Bei der Anwendung der Nachweise auf die unterschiedlichsten Probenmaterialien und bei den oft ungünstigen Lichtverhältnissen im Feldlabor treten die genannten zufälligen Störfaktoren in besonderem Maße in Erscheinung. Die für Feldmethoden angegebenen Erfassungsgrenzen sind nur dann gültig, wenn sie unter den Bedingungen des Feldlabors mit seinem gegenüber stationären Laboratorien höheren Störpegel in einer Vielzahl von Versuchen mit allen in Frage kommenden Probenmaterialien ermittelt wurden.

Mit den hochempfindlichen Methoden der Spurenanalyse wird oftmals ein analytisches Signal erhalten, obwohl der gesuchte Giftstoff in der Probe gar nicht oder nur in einer Konzentration unterhalb der Erfassungsgrenze vorliegt. Der eigentliche Blindwert beruht auf Zufallsfehlern (z. B. Meß- und Ablesefehler) und unterliegt wie die Analysenwerte zufälligen Streuungen. Oft wird in unzutreffender Weise ein durch einen systematischen Fehler bewirktes, verfälschtes Analysensignal als Blindwert bezeichnet. Das ist der Fall, wenn bei ungenügender Selektivität des Analysenverfahrens durch andere Giftstoffe, durch Inhaltsstoffe des Probenmaterials oder Verunreinigungen in den verwendeten Lösungsmitteln und Reagenzien ein gleichartiges Signal erhalten wird. Das Bestreben muß sein, solche erkennbaren systematischen Fehler bereits bei der Entwicklung des Analysenverfahrens durch Erhöhung der Selektivität weitgehend zu beseitigen, indem zum Beispiel Trennungen durchgeführt, optimale Reaktionsbedingungen gewählt (pH-Wert, Maskieren usw.) oder die Chemikalien speziell gereinigt werden. Nicht immer führen diese Maßnahmen zum Erfolg, oder es ist für die völlige Beseitigung dieser systematischen Störgrößen ein insbesondere für Feldlaboratorien unvertretbar hoher Aufwand erforderlich. Handelt es sich um den erforderlichen Nachweis eines potentiellen Kampfstoffes des Gegners, kann auch die Auffindung eines neuartigen, selektiveren Nachweissystems nicht abgewartet werden. In diesem Fall wird eine Kompromißlösung gesucht, indem zunächst auf jeden Fall die Störung durch Inhaltsstoffe des Probenmaterials beseitigt wird. Falsche Signale durch andere Giftstoffe können durch Anwendung mehrerer Nachweisverfahren erkannt werden, welche vorhandene Unterschiede im Molekülaufbau der in Frage kommenden Giftstoffe anzeigen. So kann zum Beispiel aus den positiven Nachweisen auf einen

Cholinesterasehemmstoff, auf eine Thiolgruppe und auf tertiären Stickstoff geschlußfolgert werden, daß V-Stoff vorliegt, während jeder der drei Nachweise, für sich gesehen, jeweils für eine Gruppe von Giftstoffen charakteristisch wäre. Störungen durch Verunreinigungen der für den Nachweis verwendeten Chemikalien können in vielen Fällen unterdrückt werden, indem parallel zur Probe ein sogenannter Blindversuch angesetzt und mit dieser verglichen wird. Ist das Analysensignal zum Beispiel eine Färbung, so kann der Vergleich visuell erfolgen oder die Extinktion wird im Photometer gegen den Blindversuch gemessen. Bei quantitativen Analysenverfahren kann die durch systematische Störungen bewirkte Intensitätsverfälschung der Analysensignale in vielen Fällen durch eine Eichung unwirksam gemacht werden.
In der Analytik organischer Verbindungen, zu denen der überwiegende Teil der chemischen Kampfstoffe und Sabotagegifte gehört, sind spezifische Nachweisreaktionen, die nur eine einzige Verbindung anzeigen, verhältnismäßig selten. Meist wird man sich mit selektiven Nachweisreaktionen begnügen müssen und versuchen, durch geeignete Maßnahmen (Trennung, Änderung der Reaktionsbedingungen) die Selektivität zu erhöhen, im günstigsten Falle bis zur Spezifität.

25.6. Entwicklung der Kampfstoffanalytik

Die weitere Entwicklung der Methoden und Geräte zur Analytik der chemischen Kampf- und Giftstoffe kann nur im engen Zusammenhang mit den allgemeinen Entwicklungstendenzen des Wissenschaftsgebiets analytische Chemie gesehen werden. Diese gehen dahin, Analysenverfahren zu finden, die in kürzerer Zeit mehr und eindeutigere Information liefern als die bisher gebräuchlichen Methoden. Der Schwerpunkt liegt deshalb weniger bei der handwerklichen Verbesserung der bekannten Verfahren, sondern bei der Entwicklung grundsätzlich neuer Arbeitsweisen. Dabei sind sowohl neue Trenn- wie Nachweis- und Bestimmungsmethoden zu erarbeiten. Die chemischen Methoden mit ihren vielfältigen Möglichkeiten werden hierbei nach wie vor von großer Bedeutung sein. Es wird eingeschätzt, daß die in den letzten zwei Jahrzehnten stürmisch verlaufende Entwicklung physikalischer Methoden und der entsprechenden Geräte nicht im gleichen Tempo weiterverlaufen wird.
In der feldmäßigen Kampfstoffanalyse werden einfach und sicher zu handhabende chemische, biochemische und physikalisch-chemische Nachweisverfahren auch in Zukunft neben den automatischen Nachweisgeräten eine gleichberechtigte Rolle einnehmen. Beispiele dafür, wie mit wenig Aufwand ein hoher Informationsgewinn erzielt werden kann, sind die dünnschichtchromatografische Methode zur Identifizierung der Kampfstoffe und Sabotagegifte und das auf der Hemmung der Cholinesterase beruhende biochemische Verfahren mit Substrat-Indikator-Papier zum Nachweis und zur Bestimmung der phosphororganischen Kampfstoffe.
Ein Vorteil der chemischen und biochemischen Nachweismethoden sind die hohe Nachweisempfindlichkeit und die Eindeutigkeit der erhaltenen Information. Im Vergleich dazu schneiden im allgemeinen die physikalisch-analytischen Verfahren schlechter ab. Die Messung physikalischer Eigenschaften der chemischen Verbindungen ermöglicht ein mehr oder weniger wahrscheinliches, aber nicht unbedingt eindeutiges Urteil darüber, ob die vermutete Substanz vorliegt. Die Ursache liegt in der geringen Selektivität vieler physikalisch-analytischer Metho-

den und bei Verfahren mit guter Selektivität, zum Beispiel bei der Spektroskopie, in einer hohen Störanfälligkeit. Meistens gibt erst die gleichzeitige Messung mehrerer physikalischer Eigenschaften eine höhere Sicherheit der Aussage.

Ein weiterer Schwerpunkt der Entwicklung ist die Verkürzung der Analysendauer. Da bei den chemisch-analytischen Verfahren und insbesondere bei der Analyse organischer Verbindungen die Analysenzeit erheblich von der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen der nachzuweisenden Verbindung und dem Reagens bestimmt wird, liegt der Vorteil zweifellos bei den physikalisch-analytischen Methoden, bei denen dieser Faktor keine Rolle spielt. Demgegenüber steht, daß dieser Vorteil mit einem hohen kostenmäßigen Aufwand und mit der Notwendigkeit der ständigen, qualifizierten Wartung der für den Nichtspezialisten immer komplizierter aufgebauten Geräte bezahlt werden muß. Während die chemischen und biochemischen Verfahren im Prinzip überschaubar bleiben, haben viele der modernen, nach physikalischen Prinzipien arbeitenden Analysengeräte für den Chemiker den Charakter einer «Black Box», d.h., er kennt deren Struktur nicht und muß den produzierten Ergebnissen blind vertrauen, sofern sie ihm nicht auf Grund von Erfahrungen unwahrscheinlich vorkommen. So besteht die Gefahr der «Hochgeschwindigkeitsproduktion von falscher Information mit höchster Zuverlässigkeit». Durch entsprechende Ausbildung und Qualifizierung der Analytiker und die technische Weiterentwicklung der Geräte in Richtung auf die Verbesserung der Zuverlässigkeit ihrer Funktion wird dieser Gefahr entgegengewirkt. Es muß berücksichtigt werden, daß im mobilen Feldlabor neben den speziellen äußeren Bedingungen die stark eingeschränkten personellen und räumlichen Möglichkeiten die sachgemäße Wartung der Geräte erschweren und ein Zusammenwirken einer größeren Zahl verschiedener Spezialisten aus diesen Gründen nicht zu verwirklichen ist. Daraus ergibt sich, daß bei speziell für die Feldanalyse zu entwickelnden Geräten extrem hohe Anforderungen an die Funktionssicherheit zu stellen sind.

Die größten Aussichten für eine mögliche Einführung physikalisch-analytischer Geräte in die Ausrüstung der feldanalytischen Einrichtungen bestehen von seiten der Spektroskopie, insbesondere der Infrarot- und Massenspektroskopie, wobei die Selektivität durch Kupplung mit einem Trennverfahren, zum Beispiel mit der Gaschromatografie, erhöht werden kann. Von hoher Bedeutung für den Spurennachweis von Giftstoffen in der Atmosphäre sind die noch im Anfangsstadium der Entwicklung befindlichen biophysikalischen Meßmethoden, die auf dem Prinzip des Geruchssinnes beruhen.

Die erweiterte Mechanisierung und Instrumentierung der Analysenverfahren in den Feldlaboratorien erhöht die Kapazität durch Verkürzung der Analysendauer beträchtlich und ermöglicht eine schnellere Entscheidung auf Grund der verkürzten Meldezeiten der Ergebnisse. In diesem Zusammenhang muß einschränkend auf eine Tatsache aufmerksam gemacht werden, die zur Zeit in vielen zivilen analytischen Laboratorien Probleme aufwirft, daß nämlich die schnellere Informationsgewinnung durch die wesentlich langsamere menschliche Informationsverarbeitung nicht ausgenutzt werden kann. Dieses Problem ist in der Zukunft nur durch Automatisierung zu lösen, d.h. durch die Entwicklung «echter» Analysenautomaten, welche eine bestimmte analytische Aufgabe von der Probenahme bis zur Weiterleitung des überprüften Ergebnisses in einem sich selbständig kontrollierenden, selbstregelnden und informativ geschlossenen System lösen. Diese Automaten gliedern sich grundsätzlich in vier Stufen:

a) Probenahme, Probeaufbereitung, Probedosierung;
b) Meßdatenerzeugung;
c) Meßwandler, Meßdatenerfassung;
d) Meßdatenverarbeitung.

Die hauptsächlichen Schwierigkeiten bestehen bei der Automatisierung der Probenahme, wo die Forderung nach einer repräsentativen Probe selbst in der Industrie in den meisten Fällen nicht streng zu erfüllen ist. In der Kampfstoffanalytik ist die automatische Entnahme der Proben bei der Luftüberwachung und bei der Trinkwasserkontrolle von kontinuierlich arbeitenden Wasseraufbereitungsanlagen und Wasserwerken möglich. Die Verwirklichung der Stufe der Meßdatenverarbeitung ist durch die Möglichkeit des direkten Anschlusses (on-line-Betrieb) der Instrumente, zum Beispiel eines Titrators, eines Gaschromatografen oder eines Spektrophotometers, über einen Meßwandler (Analog-Digital-Umsetzer) an einen elektronischen Tischrechner (Digitalrechner) gegeben. Bei der Luftüberwachung ist der Anschluß eines über das gesamte Territorium gezogenen Netzes von Meßgeräten für Giftstoffe an ein Rechenzentrum und dessen Verbindung mit der entsprechenden Kommandozentrale denkbar.
Eine Betrachtung über die weitere Entwicklung der Kampfstoffanalytik kann nicht abgeschlossen werden, ohne der Hoffnung Ausdruck zu geben, daß es bald für diese im Interesse der Landesverteidigung jetzt noch notwendige Arbeit keine Perspektive mehr gibt, weil die von der Sowjetunion eingeleiteten und geführten Initiativen der Friedenskräfte einen weltweiten Stop der Entwicklung, Produktion und des militärischen Einsatzes der chemischen Kampfstoffe erzwungen haben.

Kontrollfragen

1. Nennen Sie die wichtigsten Faktoren, die die besondere Arbeitsweise des Feldlaboranten bedingen!
2. Welche Forderungen sind an den Reinheitsgrad der verwendeten Reagenzien zu stellen? Nennen Sie ein Beispiel!
3. Charakterisieren Sie die Ausstattung und Aufteilung eines Arbeitsplatzes für kampfstoffanalytische Arbeiten!
4. Erläutern Sie das chemische Analysenverfahren als Informationkette!
5. Definieren Sie die zur Charakterisierung der Empfindlichkeit von chemischen Analysenmethoden verwendeten Begriffe Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration!
6. Welche Beziehung besteht zwischen der Erfassungsgrenze und der Grenzkonzentration?
7. Erklären Sie die in der angelsächsischen Literatur übliche Empfindlichkeitsangabe ppm und wie bei Dampfkonzentrationen die Umrechnung in Milligramm je Liter oder in Gramm je Kubikmeter erfolgt!
8. Welche möglichen Gründe kann es für das Nichterreichen der für eine analytische Nachweismethode angegebenen Erfassungsgrenze geben?
9. Worin besteht der Unterschied zwischen Blindwert und Blindversuch?
10. Stellen Sie die Vor- und Nachteile der chemischen, biochemischen, physikalisch-chemischen und physikalischen Analysenverfahren gegenüber!

26. Elementaranalyse von chemischen Kampf- und Giftstoffen

26.1.	Qualitative Elementaranalyse	268
26.1.1.	Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff	268
26.1.2.	Nachweis von Stickstoff, Schwefel und Halogenen	268
26.1.2.1.	Aufschluß durch Schmelzen mit Alkalimetall zum nachfolgenden Nachweis von Stickstoff, Schwefel und Halogen (Lassaigne-Probe)	268
26.1.2.2.	Nachweis von Stickstoff	269
26.1.2.3.	Nachweis von Schwefel	270
26.1.2.4.	Nachweis der Halogene (außer Fluor)	270
26.1.2.5.	Nachweis von Fluor	271
26.1.3.	Nachweis von Phosphor und Arsen	272
26.1.3.1.	Aufschluß	272
26.1.3.2.	Nachweis von Phosphor	273
26.1.3.3.	Nachweis von Arsen	275
26.1.4.	Mikroelementaranalyse	275
26.2.	Quantitative Elementaranalyse	276
26.2.1.	Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff	276
26.2.2.	Aufschlußverfahren für die nachfolgende Bestimmung von Phosphor, Schwefel, Stickstoff, Fluor, Chlor und Arsen	277
26.2.3.	Bestimmung von Phosphor	279
26.2.4.	Bestimmung von Schwefel	280
26.2.5.	Bestimmung von Stickstoff	281
26.2.6.	Bestimmung von Fluor	282
26.2.7.	Bestimmung von Chlor, Brom und Jod	285
26.2.8.	Bestimmung von Arsen	285
	Kontrollfragen	285

26. Elementaranalyse von chemischen Kampf- und Giftstoffen

Die Untersuchung eines unbekannten chemischen Kampf- oder Giftstoffs beginnt mit der Ermittlung der chemischen Elementarzusammensetzung. Den Kampfstoffen beigemischte Stabilisierungs- und Verdickungsmittel können bei dieser Untersuchung Anlaß zu falschen Ergebnissen und Schlußfolgerungen geben. Weiterhin kann es sich bei der Probe um ein taktisches Gemisch handeln. Wenn es die Menge des vorliegenden Probematerials gestattet, ist unbedingt zuvor eine Reinigung beziehungsweise Trennung durch fraktionierte Destillation, Umkristallisation, Extraktion oder Chromatografie durchzuführen. Für die erfolgreiche Untersuchung eines unbekannten Stoffes ist die Einheitlichkeit der Probe die entscheidende Voraussetzung.
Die qualitative Elementaranalyse wird ergänzt durch den Nachweis bestimmter und für die Kampfstoffe typischer funktioneller Gruppen. Oftmals wird in Auswertung der Ergebnisse die unbekannte Probe einer bestimmten Gruppe von Kampf- oder Giftstoffen zuzuordnen sein. Die Identität mit einer aus der Literatur bekannten Substanz kann dann in vielen Fällen durch weitere gruppenspezifische chemische Nachweise sowie durch die Bestimmung physikalischer Konstanten und deren Vergleich mit Tabellenwerten ermittelt werden.

Liegt ein vom Gegner erstmals eingesetzter, neuartiger Kampfstoff mit einer wesentlich abweichenden Molekülstruktur vor, muß die weitere Untersuchung mit den modernen Methoden zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen in einem entsprechend ausgerüsteten, stationären Labor durchgeführt werden. Meistens ist die vollständige Aufklärung nur durch Kombination mehrerer geeigneter Verfahren möglich. Die verschiedenen Methoden der Molekülspektroskopie, und hiervon besonders die Infrarot-, Massen- und kernmagnetische Resonanzspektroskopie, sind speziell für die Strukturaufklärung geeignet. Ein genaues Abbild der Molekülstruktur gibt die Röntgenstrukturanalyse, doch ist ihre Anwendung durch die Tatsache eingeschränkt, daß die Probe als Einkristall vorliegen muß.
Die Ergebnisse der qualitativen und quantitativen Elementaranalyse, des Nachweises funktioneller Gruppen und die ermittelten physikalischen Konstanten sind als Zusatzinformationen sehr nützlich und erleichtern die Strukturaufklärung.

26.1. Qualitative Elementaranalyse

Die Ermittlung der elementaren Zusammensetzung einer organischen Verbindung ist relativ einfach, da nur wenige und immer die gleichen Elemente in Betracht kommen. Hinsichtlich der Kampfstoffe sind es insbesondere die Heteroelemente Phosphor, Schwefel und Stickstoff, die Halogene und einige Metalle wie Arsen und Blei, deren Anwesenheit in charakteristischen Kombinationen Hinweise auf das Vorliegen bestimmter Typen dieser Giftstoffe gibt. Voraussetzung für die Durchführung der qualitativen Elementaranalyse ist das Vorliegen von wenigstens 10 bis 20 mg der möglichst einheitlichen Probesubstanz. Das wird der Fall sein bei Proben aus gegnerischen Einsatzmitteln. Bei stärker vergifteten Probematerialien kann versucht werden, durch Aufsaugen von Tropfen flüssiger Kampfstoffe, Sortieren von Kristallen fester Kampfstoffe und durch Extraktion die erforderliche Menge Giftstoff zu erhalten.
Die zur Ausführung der qualitativen Elementaranalyse erforderlichen Reagenzien und Geräte sind in den meisten chemischen Laboratorien vorhanden. Beim Fehlen der speziellen Ausrüstung für die Kampfstoffanalyse kann erforderlichenfalls die qualitative Elementaranalyse zum behelfsmäßigen Nachweis angewandt werden. Die für die bekannten Kampfstoffe und Sabotagegifte typischen Kombinationen der chemischen Elemente sind aus der Tabelle 26.1 ersichtlich. Zu Beginn der Untersuchung wird auf Kohlenstoff und Wasserstoff geprüft, um sicherzustellen, daß es sich bei dem vorliegenden Giftstoff um eine organische Substanz handelt.

26.1.1. Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff

Einige Milligramm der Probensubstanz werden in einem Reagenzglas mit der 3- bis 4fachen Menge Kupferoxid gemischt und mit etwas Kupferoxid überschichtet. Das Reagenzglas wird mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den ein gebogenes Glasrohr führt. Man erhitzt das Reagenzglas in der Flamme zum Glühen und leitet die entstehenden Gase in Barytwasser ein. Eine durch ausgefälltes Bariumkarbonat bewirkte Trübung zeigt die Anwesenheit von Kohlenstoff an. Kondensieren im oberen Teil des geglühten Reagenzglases Wassertröpfchen, so enthielt die Probensubstanz auch Wasserstoff im Molekül.

26.1.2. Nachweis von Stickstoff, Schwefel und Halogenen

26.1.2.1. Aufschluß durch Schmelzen mit Alkalimetall zum nachfolgenden Nachweis von Stickstoff, Schwefel und Halogen (Lassaigne-Probe)

Einige Milligramm der Probensubstanz bringt man in ein enges Reagenzglas oder in ein vorbereitetes Glasröhrchen von etwa 10 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser, dessen

verschlossenes Ende zu einer kleinen Kugel aufgeblasen ist. Von alkoholischen Giftstofflösungen verwendet man 0,5 ml und erwärmt vorsichtig bis zum Verdampfen des Lösungsmittels. Zum trockenen Rückstand oder zur Substanz wird die etwa gleiche bis doppelte Menge Glukose (Traubenzucker) gegeben. Danach wird ein etwa erbsengroßes Stück sauberes, trockenes, metallisches Natrium oder noch besser Kalium mit Hilfe eines Glasstabs bis unmittelbar oberhalb der Substanz in das Röhrchen geschoben. Beginnend bei der Öffnung des Röhrchens, wird mit einem Mikrobrenner erhitzt, bis das Alkalimetall schmilzt und sich innig mit der Probe vermischt. Man erhitzt zur vollständigen Umsetzung des Alkalimetalls das untere Ende des Röhrchens kurz bis zur Rotglut und taucht es dann noch heiß in etwa 5 ml Wasser in einem Becherglas oder einer Prozellanschale (Schutzbrille aufsetzen!). Bei Berührung mit dem Wasser zerspringt die Kugel; soweit sich am Rest des Röhrchens noch Substanz befindet, wird das Glas mit der Pinzette abgebrochen und gleichfalls in das Wasser gegeben. Der Inhalt des Becherglases oder der Schale wird zum Sieden erhitzt und nach der Wegnahme des Brenners noch einige Minuten gerührt. Danach wird von den Glassplittern und kohligen Bestandteilen abfiltriert. Das Filtrat enthält die nachzuweisenden Elemente in Form von Anionen wie Zyanid, Sulfid und die Halogenide. Eine Vorprüfung auf Phosphor kann bei diesem Aufschlußverfahren erfolgen, wenn zum Zeitpunkt der Berührung der Probesubstanz mit dem heißen Alkalimetall ein mit Silbernitratlösung angefeuchtetes Papier über die Öffnung des Glasröhrchens gehalten wird. Ein schwarzer Fleck zeigt Phosphor an, ein grauer Schwefel.

26.1.2.2. Nachweis von Stickstoff

Der Nachweis des bei der Alkalischmelze gebildeten Zyanidions erfolgt durch die spezifische Berliner-Blau-Reaktion. Dazu wird ein Teil des alkalisch reagierenden Filtrats (sonst Natronlauge zusetzen) mit 2 bis 3 Tropfen 1%iger Eisen(II)-sulfatlösung und 5 Tropfen 20%iger Kaliumfluoridlösung versetzt, aufgekocht und nach Zugabe von 2 bis 3 Tropfen 10%iger Eisen(III)-chloridlösung mit Salzsäure angesäuert. Je nach der Menge des Stickstoffs färbt sich die Lösung grün bis blau, oder es entsteht ein blauer Niederschlag von Berliner Blau, bei geringen Mengen erst nach längerem Stehen. Der positive Ausfall dieser Reaktion ist ein absoluter Beweis für die Anwesenheit von Stickstoff. Der Nachweis des gebildeten Zyanids kann mit höherer Empfindlichkeit erfolgen, wenn ein Teil des Filtrats der Alkalischmelze in einem Reagenzglas mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und erwärmt wird. Auf die Öffnung des Reagenzglases legt man ein Stück mit o-Tolidin-Kupferazetat getränktes Reagenzpapier, das sich bei Anwesenheit von Stickstoff durch die freigesetzte Blausäure blau färbt.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff in der Probensubstanz kann es beim Aufschluß bei unzureichender Alkalimetallmenge zur Bildung von Thiozyanat kommen, das bei der Zugabe von Eisen(III)-chlorid zum angesäuerten Filtrat durch eine rote Färbung nachgewiesen wird.

26.1.2.3. Nachweis von Schwefel

Ein Teil des alkalischen Filtrats wird mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten 1%igen Lösung von Nitroprussidnatrium in Wasser versetzt. Eine rotviolette Färbung zeigt Sulfid und damit Schwefel in der Probensubstanz an. Bei Vorliegen von viel Schwefel kann das Ergebnis durch Zugabe von Bleiazetatlösung zum mit Essigsäure angesäuerten Filtrat bestätigt werden, indem man eine Fällung von schwarzem Bleisulfid erhält.

Der empfindliche Nachweis kleinster Sulfidmengen kann durch die katalytische Beschleunigung der Jod-Azid-Reaktion erfolgen.

$$2\,NaN_3 + J_2 \rightarrow 2\,NaJ + 3\,N_2 \qquad (26.1)$$

Diese Reaktion verläuft normalerweise äußerst langsam; bei Anwesenheit von Sulfidspuren verläuft sie jedoch rasch bis zu Ende, wie an der Abnahme oder dem Verschwinden der Jodfärbung und dem Freisetzen von Stickstoff erkannt werden kann. Ein Zusatz von Kadmiumazetat verhindert die Entwicklung von Schwefelwasserstoff in dem sauren Reaktionsmilieu.

Reagenzlösung:

3 g Natriumazid werden in 100 ml 0,1 normaler Jodlösung gelöst. Das Reagens ist beständig.

Arbeitsweise:

0,5 ml des alkalischen Filtrats werden mit 1 Tropfen 20%iger Kadmiumazetatlösung versetzt und mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Nach der Zugabe von 2 Tropfen Jod-Azid-Reagens beobachtet man bei Vorliegen einer schwefelhaltigen Verbindung die Entwicklung von Stickstoffbläschen.

Speziell in Schwefelyperit kann der Nachweis des Schwefels durch Überführung in Sulfidionen und deren Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium (Dinatriumpentazyanonitrosoferrat-II) erfolgen. Zur Ausführung dieses Nachweises gibt man zu 2 ml der alkoholischen Kampfstofflösung ein etwa erbsengroßes Stück Natriummetall. Nach Beendigung der Reaktion, das heißt, nach dem vollständigen Auflösen des Natriums, versetzt man mit 2 ml Wasser und einigen Tropfen einer frisch bereiteten 1%igen Lösung von Nitroprussidnatrium. Eine rotviolette Färbung zeigt die Anwesenheit von Sulfidionen und damit von Schwefelyperit an. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,1 mg Schwefelyperit. Phosphorylthiocholinverbindungen spalten bei der Reaktion mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung Thiocholin ab, das mit Nitroprussidnatrium eine gleichartige Färbung gibt.

26.1.2.4. Nachweis der Halogene (außer Fluor)

Vor dem Nachweis der Halogene müssen eventuell vorhandenes Zyanid und Sulfid aus dem Filtrat der Alkalischmelze entfernt werden. Das geschieht, indem mit Salpetersäure angesäuert und auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingedampft wird.

Eine andere Möglichkeit besteht in der Zugabe einiger Tropfen 5%iger Nickelnitratlösung zum alkalischen Filtrat und dem Abfiltrieren des quantitativ gefällten Zyanids und Sulfids. Das salpetersaure Filtrat wird mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt. Ein weißer Niederschlag zeigt Chlorid, ein gelblicher Bromid und ein gelber Jodid an. Löst sich dieser Niederschlag vollständig in Ammoniumkarbonatlösung, dann liegt nur Chlorid vor. Zum Nachweis von Chlorid neben Bromid und Jodid wird der Silberhalogenidniederschlag abfiltriert und auf dem Filter solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis bei Zugabe von Salzsäure zum letzten Filtrat keine Trübung mehr auftritt. Danach wird der Niederschlag in einem Reagenzglas durch Zugabe von 1 ml Wasser und 2 bis 3 Tropfen konzentrierter Ammoniaklösung aufgelöst. Bei Zusatz von 3 bis 4 Tropfen 10%igem Kaliumhexazyanoferrat(III) zeigt eine braunrote Fällung von Silberhexazyanoferrat(III) die Anwesenheit von Chlor an.

Der Nachweis von Brom erfolgt, indem 2 ml des Filtrats der Alkalischmelze in einem Reagenzglas mit etwa 1 g gepulvertem Kaliumdichromat und 1 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt werden. Das Reagenzglas wird dabei mit einem geschlitzten Gummistopfen verschlossen, in welchen ein Streifen Fluoreszeinpapier eingeklemmt ist. Eine Rosafärbung des ursprünglich gelben Papiers zeigt Brom an.
Zum Nachweis von Jod wird 1 ml des Filtrats der Alkalischmelze mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die Prüfung mit Lackmuspapier eine saure Reaktion zeigt. Eine bei Zusatz einiger Kristalle Natriumnitrit erhaltene braune Färbung, die bei Zugabe von Stärkelösung blau wird, zeigt die Anwesenheit von Jod an.

Allgemein anwendbar für den Nachweis von Halogen in organischen Verbindungen ist die BEILSTEIN-Probe. Ein Stück Kupferdraht von etwa 1 mm Durchmesser wird durch Erhitzen oberflächlich mit Kupferoxid bedeckt. Man bringt durch Eintauchen etwas Probensubstanz oder Probenlösung an einem Ende des Drahtes zum Haften und hält dieses dann in die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners. Bei Anwesenheit von Halogen beobachtet man eine mehr oder weniger lang anhaltende Blau- oder Grünfärbung der Flamme durch verdampfendes Kupferhalogenid. Einige halogenfreie stickstoff- sowie stickstoff-schwefelhaltige Verbindungen geben die Reaktion ebenfalls, während organische Fluorverbindungen nicht reagieren, da Kupferfluorid nicht flüchtig ist.

26.1.2.5. Nachweis von Fluor

Das beim Alkaliaufschluß gebildete Fluorid wird durch die Reaktion mit dem Zirkoniumalizarinat nachgewiesen. Dieser rote Farblack reagiert mit Fluorid unter Bildung von farblosen komplexen ZrF_6^{2-}-Anionen und gelbem Alizarin. Das Reagens wird hergestellt durch Auflösen von 0,05 g Zirkonnitrat in 40 ml Wasser und 10 ml konzentrierter Salzsäure und Vermischen mit einer Lösung von 0,05 g Natriumalizarinsulfonat in 50 ml Wasser. Zum Nachweis wird 1 ml des Filtrats der Alkalischmelze tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis Lackmuspapier eine saure Reak-

tion anzeigt. In einem zweiten Reagenzglas wird 1 ml destilliertes Wasser angesäuert. In beide Reagenzgläser wird tropfenweise Reagens gegeben und nach jeder Zugabe die Färbung verglichen. Bei Anwesenheit von Fluor verändert das Reagens seine Farbe von himbeerrot nach gelb. Der Blindversuch muß, je nach Menge an zugesetztem Reagens, eine rosa bis himbeerrote Farbe annehmen.
Der Nachweis wird durch größere Mengen Sulfat, Phosphat und Arsenat gestört, die in gleicher Weise reagieren. Völlig spezifisch läßt sich Fluorid bei Anwesenheit dieser Anionen nachweisen durch Freisetzen als Fluorwasserstoffsäure. Dazu wird ein Teil des Filtrats in einem Bleitiegel zur Trockene eingedampft.
Zum Rückstand gibt man einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, verschließt den Tiegel mit einem durchlochten Deckel und erhitzt. Unmittelbar über das Loch im Deckel hält man an einem Glasstab einen Tropfen verdünnte Salzsäure. Nach 1 bis 2 min langem Erhitzen wird dieser Tropfen mit einem Stück Zirkonazoarsonatpapier abgetupft. Eine Rotfärbung zeigt Fluorid an. Das Reagenzpapier wird wie folgt hergestellt [2]: In einer Mischung von 9 Teilen Alkohol und 1 Teil konzentrierter Salzsäure werden 0,025% p-Dimethylaminoazophenylarsonsäure gelöst. In diese Lösung legt man 2 bis 3 min lang Filterpapier. Nach dem Trocknen an der Luft legt man das hellrote Papier in eine 0,01%ige Lösung von Zirkonoxychlorid in 1normaler Salzsäure, wobei es sofort eine braune Farbe annimmt. Nach 10 min wird das Papier 5 min lang mit kalter und dann nochmals die gleiche Zeit mit warmer (55°C) 2normaler Salzsäure gewaschen, danach mit Wasser und schließlich noch mit Alkohol und Äther abgespült und zuletzt im Vakuum getrocknet. Bei Berührung mit fluoridhaltiger Lösung verfärbt sich das hellbraune Papier nach Rot. Der Nachweis des Fluors in Sarin, Soman und DFP mit Zirkoniumalizarinat kann ohne Störung durch Phosphor erfolgen, wenn diese Verbindungen mit Alkoholat umgeestert werden. Man gibt zu 1 bis 2 ml der alkoholischen Probenlösung ein kleines Stückchen metallisches Natrium, erwärmt nach dem Ausreagieren einige Minuten, säuert an und führt den Nachweis, wie beschrieben, aus.
Allgemein kann Fluor in organischen Verbindungen durch die im Abschnitt 26.2.1. beschriebene Glasätzprobe nachgewiesen werden.

26.1.3. Nachweis von Phosphor und Arsen

26.1.3.1. Aufschluß

Etwas Substanz oder 1 bis 2 Tropfen Extrakt läßt man in einem Nickeltiegel durch 0,2 g wasserfreies Kalium-Natriumkarbonat aufsaugen und bedeckt mit 2 g Natriumperoxid. Das Peroxid wird mit einer dünnen Schicht Stärke bedeckt. Danach wird alles sehr vorsichtig (Selbstentzündung!) mit einem Glasstab vermischt. Durch vorsichtiges Erhitzen mit dem Brenner bringt man das Gemisch zur Entzündung und zum Schmelzen. Nach dem Erkalten wird der Tiegel in ein Becherglas mit etwa 10 ml Wasser ge-

legt und das Wasser solange zum Sieden erhitzt, bis die Schmelze vollständig herausgelöst ist. In der Lösung liegen Phosphor als Phosphat, Arsen als Arsenat, Schwefel als Sulfat und die Halogene als Halogenide vor.

Eine andere Aufschlußmöglichkeit besteht nach Feigl im Vermischen der Probensubstanz mit Kalziumoxid und Erhitzen bis zur Rotglut. Man erhält hitzebeständiges tertiäres Kalziumphosphat oder Arsenat. Das Verfahren ist nur für wenig flüchtige Verbindungen geeignet. Die Organophosphorverbindungen werden auch zum Orthophosphat zersetzt, wenn sie 10 bis 15 min mit 0,25molarer Ammoniumpersulfatlösung zum Sieden erhitzt werden. Dieses Verfahren ist besonders zur Phosphorbestimmung in ausgeschnittenen Flecken von Papierchromatogrammen geeignet.

26.1.3.2. Nachweis von Phosphor

Der Nachweis größerer Mengen Phosphor erfolgt durch Fällung als Ammoniumphosphormolybdat. Zur Ausführung dieses Nachweises wird eine Ammoniummolybdatlösung tropfenweise mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, bis sich der anfangs ausfallende weiße Niederschlag von Molybdänsäure wieder gelöst hat. Hierzu gibt man einige Tropfen der mit Salpetersäure angesäuerten Aufschlußlösung. Eine Gelbfärbung und ein beim schwachen Erwärmen auftretender gelber Niederschlag zeigen Phosphor an. Dieser Nachweis kann durch Ausnutzung der oxydierenden Wirkung des im Heteropolysäurekomplex enthaltenen Molybdäns auf Benzidin äußerst empfindlich gestaltet werden. Man fügt nach Durchführung des obigen Nachweises einige Tropfen einer gesättigten essigsauren Benzidinlösung zu und alkalisiert danach mit Ammoniaklösung. Eine Blaufärbung zeigt Phosphor an. Sehr empfindlich und zuverlässig ist der Nachweis mit dem Zinzadze-Reagens, das nach folgender Vorschrift hergestellt wird:
50 ml analysenreine konzentrierte Schwefelsäure werden bis zum Auftreten weißer Nebel erhitzt. Nach Zugabe von 3 g reinem, gepulvertem Molybdänoxid (MoO_3) wird nochmals 5 bis 10 min bis zu dessen Auflösung erhitzt. Man läßt völlig abkühlen und gießt die Lösung in 50 ml Wasser. Zur noch heißen Mischung gibt man 0,15 g gepulvertes Molybdänmetall und erhitzt 3 bis 5 min zum Sieden. Die Reduktion ist beendet, wenn 2,5 ml der Lösung zur Entfärbung von 0,2 ml 1normaler Kaliumpermanganatlösung verbraucht werden. Nach 10 bis 20 min wird die blaue Lösung vom Metallrückstand abgegossen. Das Reagens ist mindestens 3 Jahre haltbar.
Die Ausführung des Nachweises erfolgt, indem 2 ml der mit Schwefelsäure neutralisierten Aufschlußlösung mit 1 ml des vorher durch Verdünnen mit Wasser entfärbten Reagens versetzt und 20 bis 30 min im siedenden Wasserbad erwärmt werden. Eine Blaufärbung zeigt Phosphor an.
Arsenat gibt bei allen genannten Nachweisen gleichartige Reaktionen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphat und Arsenat muß deshalb letzteres vor der Durchführung der Phosphatnachweise entweder durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in

salzsaurer Lösung als Sulfid entfernt oder durch schweflige Säure zu Arsenit reduziert werden.

Dazu werden 2 ml des mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerten Filtrates mit 0,5 ml 5%iger Natriummetabisulfitlösung versetzt und eine Stunde im Wasserbad erhitzt.

Ein schnell durchführbarer, empfindlicher Nachweis für Phosphor in vielen hydrolysierbaren Organophosphorverbindungen, unter anderem in Sarin, wurde von Welch und West ausgearbeitet. Das für den Nachweis erforderliche o-Dianisidinmolybdat-Reagens wird hergestellt, indem 2,5 g Natriummolybdatdihydrat in 15 ml Wasser und 5 ml konzentrierter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 0,125 g o-Dianisidin in 2 ml Eisessig vermischt werden. Das Gemisch läßt man über Nacht stehen und filtriert. Das Reagens ist 6 bis 12 Monate beständig. Zur Durchführung des Nachweises gibt man in ein kleineres Reagenzglas 2 Tropfen einer frisch angesetzten, wäßrigen 1%igen Natriumperboratlösung und einige Tropfen der Lösung der Probensubstanz in einem flüchtigen Lösungsmittel wie Wasser, Isopropanol oder Tetrachlorkohlenstoff. Das Reagenzglas wird in Längsrichtung erwärmt, um das Lösungsmittel zu vertreiben. Der geringe weiße Rückstand wird über einer Flamme stark erwärmt, bis er verschwindet. Danach wird das Reagenzglas erst an der Luft, dann mit Wasser abgekühlt. Zwei Tropfen des Reagens, das zuvor mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt wurde, werden zugesetzt, worauf ein rötlichbrauner Niederschlag das Vorliegen einer Phosphorverbindung anzeigt. Der Nachweis benötigt nur 2 min Zeit und ermöglicht den Nachweis von 0,5 µg Sarin. Hydrolysierbare Arsenverbindungen reagieren in gleicher Weise.

Ein anderes allgemein anwendbares Nachweisverfahren beruht auf der Reduktion der Organophosphorverbindungen zu verschieden substituierten Phosphinen durch Lithiumaluminiumhydrid [3]. Die Reduktionslösung wird jeweils frisch für jeden Versuch durch kurzes Schütteln von etwa 50 mg unmittelbar vor Gebrauch pulverisierten Lithiumaluminiumhydrids mit 2 ml absolutem Äther hergestellt. Man setzt diese Lösung in einem Reagenzglas an, gibt 1 ml der Probenlösung in Äther oder Dibutylphthalat zu und verschließt sofort mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch dessen eine Bohrung ein abgewinkeltes Glasrohr bis auf den Boden des Regenzglases führt; in der zweiten Bohrung steckt ein an der unteren Öffnung etwas verengtes Glasrohr von 6 mm lichter Weite und 140 mm Länge, das einen 4 mm breiten und 150 mm langen Streifen Reagenzpapier enthält. Das Reagenzpapier wird hergestellt durch Tränken von Filterpapier mit einer 5%igen Lösung von Quecksilber(II)-chlorid in 95%igem Äthanol; es wird in leicht feuchtem Zustand verwendet. Man läßt die Mischung im Reagenzglas etwa 5 min reagieren, dann drückt man sehr vorsichtig mit Hilfe eines am abgewinkelten Glasrohr angeschlossenen Gummigebläses das gebildete Phosphin aus dem Reagenzglas, wobei ein Teil des Äthers verdampft. Bei Vorliegen einer phosphorhaltigen Verbindung zeigt das Reagenzpapier eine Gelbfärbung, die nach Orange übergeht, wenn das Papier anschließend kurz in 10%ige Kaliumjodidlösung gelegt wird. Gleichzeitig wird der Nachweis durch diese Behandlung empfindlicher. Arsenhaltige Verbindungen werden gleichfalls reduziert, die gebildeten Arsine färben das Reagenzpapier gelb bis braun; bei der Behandlung mit Kaliumjodidlösung wird es hell- bis dunkelbraun gefärbt. Bei nicht zu niedrigen Konzentrationen

sind durch diese Unterschiede in der Färbung des Reagenzpapiers die phosphor- von den arsenhaltigen Verbindungen gut zu unterscheiden. Die Erfassungsgrenze ist für die einzelnen Verbindungen unterschiedlich und variiert von 1 bis 10 µg. Die Reduktion von Schwefelyperit zu störendem Schwefelwasserstoff erfolgt nicht.

26.1.3.3. Nachweis von Arsen

Der Nachweis des Arsens erfolgt nach der Durchführung des Aufschlußverfahrens mit Hilfe der Gutzeit-Probe, die im Abschn. 28.4.1.1.1. beschrieben wird.

26.1.4. Mikroelementaranalyse

Die Beschreibung systematischer Arbeitsgänge zum Mikronachweis der insbesondere bei Kampfstoffen interessierenden Elemente wird von WIDMARK [4] und von BENNETT, GOULD, SWIFT und NEUMANN [5] gegeben. Während ersterer den Aufschluß mit Alkalimetall durchführt, schließen die letztgenannten Autoren die organische Substanz nach dem Emich-Verfahren mit Kalziumoxid und Zink auf. Für die Durchführung dieser Arbeitsgänge genügen Probenmengen von wenigen Milligramm, wie man sie bei der Adsorption der Kampfstoffe aus der

Tabelle 26.1 Auswertung der Ergebnisse der qualitativen Elementaranalyse

Nachgewiesene Elemente							Mögliche Giftstoffe
F	Br	Cl	P	S	N	As	
+	–	–	+	–	–	–	Sarin, Soman, DFP und andere Phosphorylfluoride
–	–	–	+	–	+	–	Tabun, E 600 (Paraoxon)
–	–	–	+	+	+	–	VX und analoge Verbindungen, E 605 (Parathion)
–	–	–	+	+	–	–	Systox und Isosystox
–	–	–	+	–	–	–	Pyrophosphorsäureester
–	–	+	–	+	–	–	Schwefelyperite
–	–	+	–	–	+	–	Stickstoffyperite, Phosgenoxime, Chlorpikrin, o-Chlorbenzylidenmalonitril (CS), Chlorzyan
–	–	+	–	–	–	+	Lewisit, Methyl-, Äthyl- und Phenyldichlorarsin, Diphenylchlorarsin
–	–	–	–	–	+	+	Diphenylzyanarsin
–	–	+	–	–	+	+	Adamsit
+	–	–	–	–	–	–	Fluorazetate, Fluoräthanol
–	–	+	–	–	–	–	Chlorazetophenon, Herbizide (2,4-D, 2,4,5-T)
–	+	–	–	–	+	–	Brombenzylzyanid, Bromzyan
–	+	–	–	–	–	–	Bromazeton, Xylylbromid
–	–	–	–	–	+	–	Alkaloide, Psychogifte (BZ)

Luft in Aktivkohle- und Kieselgelröhrchen und deren Extraktion erhält. Mit hoher Empfindlichkeit erfolgt der Nachweis der Heteroelemente auch durch die Untersuchung der nach dem Aufschluß mit Alkalimetall erhaltenen Lösung mit der Ringofenmethode [6].

26.2. Quantitative Elementaranalyse

Die quantitative Bestimmung der in den Kampfstoffen enthaltenen Heteroelemente erfolgt nach der zumeist oxydativen Zerstörung dieser organischen Verbindungen, wonach Phosphor als Phosphat, Schwefel als Sulfat, Stickstoff als Zyanid oder Ammoniak und die Halogene als Halogenide vorliegen und mit den Methoden der quantitativen anorganischen Analyse bestimmt werden können. Bei der Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der Giftstoffe, die Phosphor und Fluor enthalten, sind einige von der herkömmlichen Arbeitsweise abweichende Besonderheiten zu beachten.
Selbstverständlich hat die Anwendung der quantitativen Elementaranalyse nur dann einen Sinn, wenn die zu untersuchende Substanz in hoher Reinheit vorliegt. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Destillieren oder Umkristallisieren, wobei sich Siede- und Schmelzpunkt zuletzt nicht mehr ändern dürfen. Bei exakter Arbeitsweise ist die quantitative Elementaranalyse eine verläßliche Methode zur Bestimmung der Identität einer Verbindung.

26.2.1. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff

Das Prinzip besteht darin, daß eine abgewogene Substanzmenge in einem Verbrennungsrohr am Platinkontakt und an Kupferoxidbleichromat im Sauerstoffstrom oxydiert wird. Die Oxydationsprodukte Kohlendioxid und Wasser werden quantitativ absorbiert und durch Rückwägung der Adsorptionseinrichtung bestimmt. Die Anwesenheit von Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom in den Verbindungen stört nicht, da das Rohr eine Universalfüllung enthält, durch die auftretende Stickoxide an einer Schicht glühenden Kupfers reduziert, Halogen durch Silberwolle und Schwefel durch Silberwolle und Bleichromat gebunden werden. Speziell für die Adsorption des Fluors bei der Verbrennung fluororganischer Verbindungen ist eine auf 550 °C erhitzte Schicht aus Magnesiumoxid oder eine Schicht von Mennige auf Bimsstein geeignet. Als Verbrennungskatalysator hat sich das Zersetzungsprodukt des Silberpermanganats bei der Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in fluorhaltigen organischen Verbindungen gut bewährt. Man erhält dieses Produkt durch Zersetzung von Silberpermanganat bei 100 bis 120 °C und zweistündiges Erhitzen auf 550 °C. Das Zersetzungsprodukt zeigte sich bei 550 °C auch als Verbrennungskatalysator für phosphororganische Verbindungen geeignet, außerdem bindet es das bei der Verbrennung gebildete störende Phosphor- und Schwefeloxid und die Halogene einschließlich des

Fluors. Ein elegantes Verfahren für die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Fluor in organischen Verbindungen wurde von MAZOR ausgearbeitet. An Stelle der üblichen Rohrfüllung befinden sich im Verbrennungsrohr zwei Platinsterne und ein Rohr aus gesintertem Aluminiumoxid, dessen Innenseite mit Mennige (Pb_3O_4) überzogen ist. Die auf 550 °C erhitzte Mennigeschicht bewirkt die Vollständigkeit der Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs und bindet das Fluor als Bleifluorid (PbF_2). Nach Beendigung der Verbrennung wird die Mennigeschicht herausgelöst und das Fluor als Bleichlorfluorid bestimmt.
Bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in organischen Verbindungen, die Phosphor oder andere Metalloide und Metalle enthalten, wird der Probensubstanz im Verbrennungsschiffchen Wolframoxid (WO_3) beigemischt, als Oxydationsfüllung befindet sich eine Kobaltoxidschicht (Co_3O_4) im Verbrennungsrohr. Die Adsorption der störenden Phosphoroxide erfolgt an einer Schicht aus Silberbimsstein.

26.2.2. Aufschlußverfahren für die nachfolgende Bestimmung von Phosphor, Schwefel, Stickstoff, Fluor, Chlor und Arsen

Aus der Vielzahl der für die Mineralisierung organischer Verbindungen geeigneten Verfahren sollen einige ausgewählt und beschrieben werden, die einfach und schnell in der Durchführung und für die elementaranalytische Untersuchung von Kampfstoffen besonders geeignet sind.
Die breiteste Anwendung findet in den letzten Jahren die von SCHÖNIGER wiederentdeckte und von ihm und anderen Autoren weitgehend ausgebaute Methode der Verbrennung im sauerstoffgefüllten Kolben. Bild 26.1 zeigt eine Ausführung dieses «Schöniger-Kolbens», der aus einem 300- oder 500-ml-Erlenmeyer-Kolben besteht; am Schliffstopfen ist ein Platinnetz oder eine Platinspirale angeschmolzen. Die Probensubstanz wird in ein speziell geschnittenes Stück aschefreies Filterpapier (Bild 26.2) geschüttet und dieses entlang der gestrichelten Linien gefaltet. Flüssige Substanzen läßt man von einem Stück Fließkarton aufsaugen oder wägt sie in kleinen Gelatine- oder Polyäthylenkapseln ein und wickelt diese in das Filterpapier. Nach dieser Unterbringung der Probensubstanz wird das gefaltete Papier am Platinnetz oder an der

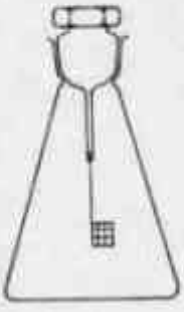


Bild 26.1
Sauerstoffkolben nach SCHÖNIGER

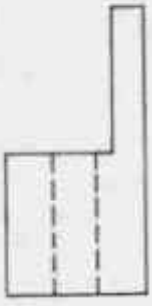
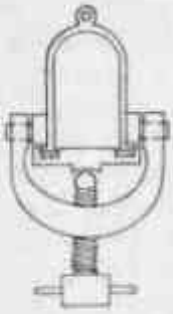


Bild 26.2
Filterpapier für die SCHÖNIGER-Verbrennung

Platinspirale befestigt. In den Kolben gibt man etwa 10 ml einer der Bestimmung angepaßten Absorptionslösung und leitet zur Verdrängung der Luft einige Sekunden Sauerstoff ein. Nunmehr wird der am Filterpapier befindliche Zündstreifen an der Sparflamme eines Bunsenbrenners angebrannt und der Stopfen so schnell wie möglich auf den Kolben aufgesetzt. Der Stopfen muß wegen des entstehenden Überdrucks mit der Hand fest aufgedrückt werden. Das Tragen einer Schutzbrille ist erforderlich! Während des in kurzer Zeit (etwa 20 s) verlaufenden Verbrennungsprozesses wird der Kolben schräg gehalten, damit herabfallende Papierteilchen auf der trockenen Kolbenwand verbrennen können. Zur vollständigen Absorption der Verbrennungsprodukte läßt man den Kolben unter wiederholtem Umschütteln 10 bis 15 min stehen. Danach gibt man auf den Kragen des Kolbenhalses etwas Wasser und zieht den Stopfen heraus. Der infolge der Absorption gebildete Unterdruck saugt das Wasser in den Kolben, wodurch Stopfen und Schliff abgespült werden. In der Aufschlußlösung werden dann mit den entsprechenden Methoden Phosphat, Sulfat, Halogenid oder Arsenat bestimmt. Für Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt unter 100 °C ist dieses Aufschlußverfahren nicht geeignet.

Die etwa gleiche Anwendungsbreite hat der Aufschluß in der Universalbombe nach WURTZSCHMITT, die Bild 26.3 zeigt. Die Probensubstanz wird in der Bombe mit Natriumperoxid vermischt; als Zündmittel wird etwas Äthylenglykol zugesetzt. Beim Erwärmen der verschraubten Bombe wird das Gemisch bereits bei 56 °C gezündet; die entwickelte hohe Verbrennungstemperatur bewirkt innerhalb von einer Minute den vollständigen Aufschluß.
Die ausgezeichnete Aufschlußwirkung des metallischen Kaliums wird vielfach zur Mineralisierung benutzt. Schwefel wird quantitativ in Kaliumsulfid, organisch gebundenes Halogen wird in die entsprechenden Kaliumhalogenide überführt. Der für Mikrobestimmungen geeignete Aufschluß wird mit wenigen Milligramm der Substanz nach ZIMMERMANN in einem verschlossenen Glasröhrchen von 8 cm Länge und 6 mm lichter Weite durchgeführt (Bild 26.4). Das Kaliummetall wird durch ein Glasstäbchen von der Substanz distanziert. Man erhitzt dann zunächst bei waagerecht gehaltenem Röhrchen das Kalium bis zur Schmelze und läßt es danach auf die Substanz herablaufen. Dieser Aufschluß ist in wenigen Minuten durchführbar.



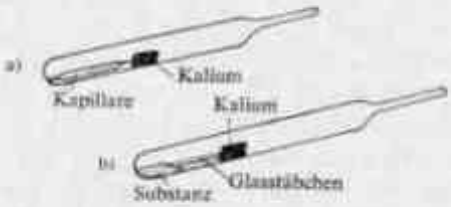


Bild 26.3 (links) Universalbombe nach WURTZSCHMITT

Bild 26.4 (rechts) Röhrchen für den Kaliumaufschluß nach ZIMMERMANN

Für die nachfolgende Bestimmung von Phosphor, Arsen und Stickstoff sind die verschiedenen Naßaufschlußverfahren mit den bekannten Oxydationsmischungen wie Schwefelsäure–Wasserstoffperoxid, Schwefelsäure-Salpetersäure, Schwefelsäure–Kaliumpermanganat geeignet.
Im allgemeinen wird die Probensubstanz mit dem Oxydationsgemisch im offenen Kjeldahl-Kolben erhitzt. Spezielle Aufschlußmischungen erfordert die Bestimmung des Stickstoffs. Für den Kjeldahl-Aufschluß, bei dem Ammoniak gebildet wird, wurden schon viele Aufschlußmischungen eingesetzt. Am wirksamsten ist eine Mischung von konzentrierter Schwefelsäure, Kaliumsulfat, Quecksilberoxid und Selen, mit der die Aufschlußzeit auf etwa 20 min verkürzt werden kann. Für Substanzen mit vorgebildeter N-H-Gruppierung ist das Kjeldahl-Verfahren gut geeignet; sehr langsam verläuft die Zersetzung bei heterozyklischen Ringen, während bei Substanzen mit Nitrogruppen erst nach vorheriger Reduktion mit Jodwasserstoff im Bombenrohr oder mit Zink/Salzsäure brauchbare Werte erhalten werden.

Von den speziellen Aufschlußverfahren sei die für fluororganische Verbindungen universell anwendbare Quarzverbrennungsapparatur von WICKBOLD erwähnt, in der die Verbindungen im Knallgasstrom verbrannt werden. Das Arbeiten mit dieser Apparatur oder mit dem weniger kostspieligen Schöniger-Kolben hat den Vorteil, daß sich in der Aufschlußlösung nur in geringem Maß Fremdionen befinden, die zu Störungen bei den empfindlichen Bestimmungsmethoden führen.

26.2.3. Bestimmung von Phosphor

Bei der Verbrennung phosphororganischer Verbindungen im Schöniger-Kolben bleiben bei ungenügendem Angebot an Oxydationsmittel phosphorhaltige Kohlerückstände am Platinnetz zurück, und die Werte fallen zu niedrig aus. Durch die Verwendung von 500-ml-Erlenmeyer-Kolben und die Zumischung von etwa 10 bis 20 mg Ammoniumpersulfat zur eingewogenen Probensubstanz wird die Kohlebildung verhindert. Da das übliche Platinnetz durch «Phosphorkorrosion» schnell zerstört wird, ist das Anschmelzen eines Platindrahts, der am freien Ende zu einer Spirale geformt wird, vorteilhafter. Als Absorptionslösung werden meist 10 ml Wasser und 2 ml Schwefel- oder Salpetersäure in den Kolben gegeben, eventuell unter Zusatz von Wasserstoffperoxid. Nach erfolgter Absorption der Verbrennungsprodukte und dem Überspülen der Aufschlußlösung wird diese zur Hydrolyse der eventuell gebildeten Pyro- und Metaphosphate mindestens 10 min gekocht.
Zur Phosphatbestimmung steht eine Vielzahl von gravimetrischen, volumetrischen und photometrischen Methoden zur Verfügung. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fluor in der Verbindung sind für die Halbmikrobestimmung die Fällung als Chinolinmolybdophosphat und die maßanalytische Titration des aufgelösten Niederschlags geeignet, während für die Mikrobestimmung zweckmäßigerweise eine auf der Bildung von Phosphormolybdänsäure und deren Reduktion zu Molybdänblau beruhende

photometrische Methode gewählt wird. Bei Abwesenheit von Fluor kann das Phosphat durch komplexometrische Titration bestimmt werden. Hierbei wird die Lösung beim pH-Wert 10 mit einem Überschuß an Magnesiumchlorid versetzt, der dann mit Chelaplex III unter Verwendung von Methylthymolblau als Indikator zurücktitriert wird. Diese Halbmikrobestimmung wird durch Schwefel, Chlor und Brom nicht gestört.

Die Bestimmung des Phosphors in fluorhaltigen Verbindungen über das Chinolinmolybdophosphat erfolgt nach folgender Vorschrift [7]:

Die Aufschlußlösung, die etwa 2 bis 3 mg Phosphor enthält, wird mit Salzsäure angesäuert und zur Entfernung des Kohlendioxids einige Minuten gekocht. Nach dem Eindampfen auf etwa 10 ml werden 0,5 g Borsäure zugegeben, danach wird filtriert und das Filter mit etwa 20 ml heißem Wasser nachgewaschen. Zum Filtrat werden 5 ml einer filtrierten Lösung von 15 g Natriummolybdat in 100 ml Wasser (im Polyäthylengefäß herstellen und aufbewahren!) und 5 ml konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und tropfenweise und unter Schütteln erst langsam und dann schneller mit insgesamt 5 ml einer Chinolinhydrochloridlösung versetzt. (Die Herstellung der Chinolinhydrochloridlösung erfolgt durch Auflösen von 20 ml redestilliertem Chinolin in einem Gemisch von 880 ml heißem Wasser und 25 ml konzentrierter Salzsäure; die Lösung wird abgekühlt, filtriert und auf 1 l aufgefüllt.) Man läßt die Fällung 15 min unter Erwärmen auf dem Wasserbad absitzen, kühlt ab und dekantiert die überstehende Flüssigkeit über eine Fritte mit einer etwa 0,5 cm dicken Filterschlammschicht. Der Niederschlag wird unter Dekantieren zweimal mit je 4 ml Salzsäure (1:9 verdünnt) gewaschen und danach mit kaltem Wasser auf das Filter gespült. Mit kaltem Wasser wird nachgewaschen, bis das Filtrat säurefrei ist. Danach wird der Niederschlag mit dem Filterschlamm quantitativ in einen Erlenmeyer-Kolben übergeführt, mit 20 ml Wasser versetzt und unter Schütteln in 10 ml 0,5normaler Natronlauge gelöst. Man gibt 3 Tropfen eines Mischindikators zu, der durch Vermischen 0,1%iger alkoholischer Lösungen von Phenolphthalein und Thymolblau im Verhältnis 2:3 hergestellt wird, und titriert den Laugenüberschuß mit 0,5normaler Salzsäure bis zum Farbumschlag von Violett über Hellgrün nach Fahlgelb. 1 ml 0,5normaler Natronlauge entspricht 0,5958 mg Phosphor.

Diese Fällung als Chinolinmolybdophosphat ist auch für die Phosphorbestimmung in schwefelhaltigen Verbindungen geeignet. Neben der beschriebenen maßanalytischen Bestimmung ist die gravimetrische Auswertung durch Wägung des Niederschlags möglich, für den die Zusammensetzung $(C_9H_7N)_3H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ angegeben wird [15].

26.2.4. Bestimmung von Schwefel

Als Absorptionsflüssigkeit werden bei der Kolbenverbrennung nach SCHÖNIGER 4 ml Wasser und 0,2 bis 0,5 ml Wasserstoffperoxid in den Kolben gegeben. Nach der Absorption der Verbrennungsprodukte wird die gebildete Schwefelsäure bestimmt. Bei höheren Substanzeinwaagen und Schwefelgehalten erfolgt dies durch Fällung mit

Bariumchlorid und Wägung des gefällten Bariumsulfats. Durch Erhöhung des Salzsäuregehalts der Fällungslösung auf etwa 1% wird die Störung durch Phosphat vermieden. Sehr empfindlich ist die maßanalytische Bestimmung nach FRITZ und YAMAMURA, die von WAGNER als Mikromethode ausgearbeitet wurde und bei der mit Bariumperchlorat unter Verwendung von Thorin (2,2-Hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthoylazo-phenylarsonsäure) titriert wird. Störende Kationen werden vor der Titration durch eine Kationenaustauschersäule entfernt, Phosphat wird entfernt durch Aufkochen mit Magnesiumkarbonat oder durch Zusatz von Silberoxid zur sauren Lösung vor der Behandlung mit dem Kationenaustauscher. Für die Mikrobestimmung gilt folgende Vorschrift [8]:

Nach der Absorption der Verbrennungsprodukte gibt man von 16 ml Isopropanol einige Tropfen auf den Kragen des Kolbenhalses und zieht den Stopfen heraus; mit dem Rest werden das Platinnetz und der Kolbenrand abgespült. Mit verdünnter Perchlorsäure wird der pH-Wert der Lösung auf 2,5 bis 4 eingestellt, wobei mit Indikatorpapier (Unitest) kontrolliert wird. Nach der Zugabe von 1 Tropfen 0,2%iger wäßriger Thorinlösung und 1 Tropfen 0,0125%iger wäßriger Methylenblaulösung wird mit 0,02normaler Bariumperchloratlösung bis zum Farbumschlag von Hellgrün nach Rosa titriert. Die Bariumperchloratlösung wird hergestellt durch Auflösen von 3,3627 g $Ba(ClO_4)_2$ in 200 ml Wasser, Auffüllen mit Isopropanol auf nicht ganz 1000 ml, Einstellen des pH-Wertes mit verdünnter Perchlorsäure auf 2,5 bis 4 und Auffüllen mit Isopropanol auf 1000 ml. Die Titerstellung erfolgt mit 0,01normaler Schwefelsäure. 1 ml 0,02normaler Bariumperchloratlösung entsprechen 0,6413 mg Schwefel.

Auf diese Weise wird die Schwefelsäure auch bei der gleichzeitigen Bestimmung von Schwefel und Chlor titriert [9]. Die Zugabe von Methylenblau entfällt hierbei. Nach der Schwefeltitration werden 2 bis 3 Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Dichlorfluoreszein in Isopropanol zugesetzt, und mit 0,1normaler Natronlauge wird auf einen hellrosa Farbton eingestellt. Danach titriert man mit 0,01normaler Silberperchloratlösung bis zum Farbumschlag auf Violettrosa. Die Herstellung der Silberperchloratlösung erfolgt durch Auflösung von 1,378 g Silberkarbonat oder 1,159 g Silberoxid in der äquimolaren Menge Perchlorsäure und Wasser zu 50 ml. Es wird kurz zum Sieden erhitzt, und nach dem Abkühlen wird mit Isopropanol auf 1000 ml aufgefüllt. Die Titerstellung erfolgt gegen Natriumchloridlösung.

26.2.5. Bestimmung von Stickstoff

Das nach der Durchführung des Kjeldahl-Aufschlusses gebildete Ammoniak wird abdestilliert und durch Absorption in eingestellter Säure azidimetrisch mit Tashiro-Indikator oder kolorimetrisch mit Nessler-Reagens bestimmt. Sehr brauchbar ist die Titration mit Hypobromit, das mit Ammoniumverbindungen unter Bildung von Stickstoff reagiert.

$$2\,NH_4^{\oplus} + 4\,BrO^{\ominus} \rightarrow N_2 + 4\,Br^{\ominus} + 4\,H_2O \qquad (26.2)$$

Das überschüssige Hypobromit kann jodometrisch bestimmt werden. Zur Bestimmung des Stickstoffs nach dem Kjeldahl-Aufschluß kann unter der Anwendung dieses Verfahrens nach folgender Vorschrift gearbeitet werden [10]:
Eine Substanzeinwaage von 0,1 g mit 2 bis 10 mg Stickstoff wird in einem 250-ml-Kjeldahl-Kolben mit einer Mischung von 20 ml konzentrierter Schwefelsäure, 7 g Kaliumsulfat und 0,1 g Quecksilberoxid aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 10normaler Natronlauge unter Verwendung von Methylrotindikator neutralisiert und mit 2 Tropfen der Lauge im Überschuß versetzt. Nach der Zugabe von 75 ml 0,1normaler Hypobromitlösung läßt man 5 min lang stehen, versetzt dann mit 20 ml 10%iger Kaliumjodidlösung und 50 ml 2normaler Schwefelsäure und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1normaler Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indikator. Die Hypobromitlösung wird hergestellt durch Auflösen von 16 g Natriumhydroxid in 40 ml Wasser; nach der Zugabe von 4 ml Brom wird auf 1000 ml aufgefüllt. Mit 75 ml der Hypobromitlösung wird parallel zur Probe eine Blindbestimmung angesetzt. Falls mit einer selenhaltigen Aufschlußmischung gearbeitet wurde, wird nach dem Verdünnen auf 500 ml und dem Zusatz von 10 ml 5%iger Schwefelsäure erwärmt, bis die Lösung farblos ist. Danach wird filtriert, und nach dem Neutralisieren mit Natronlauge wird, wie oben beschrieben, weitergearbeitet.

26.2.6. Bestimmung von Fluor

Die quantitative Mineralisierung organischer Fluorverbindungen ist recht schwierig, da die Bindung C—F äußerst stabil ist. Für alle Fluorverbindungen geeignet ist die Verbrennung in der Knallgasflamme nach Wickbold. Bei der Verbrennung im Schöniger-Kolben empfiehlt sich die Zugabe von verbrennungsfördernden Zuschlägen wie Natriumperoxid zur Probensubstanz. Zur Absorption der Verbrennungsprodukte werden 10 ml Wasser und 1 ml 2normale Natronlauge in den Kolben gegeben. Eine quantitative Zerstörung fluororganischer Verbindungen erfolgt durch Erhitzen mit Kalium im geschlossenen Röhrchen. Bei einer Substanzeinwaage von 3 bis 4 mg werden 50 bis 60 mg Kalium eingesetzt; der Aufschluß ist nach 3 min beendet. Der Fluorblindwert gewisser Glassorten wird durch Auskochen der Röhrchen mit Salzsäure beseitigt.

Des weiteren ist die Wurtzschmitt-Bombe für den Aufschluß geeignet, während die verschiedenen Naßveraschungsverfahren nicht immer eine quantitative Ausbeute an anorganischen Fluorverbindungen ergeben.

Für die Bestimmung des nach der Durchführung der Aufschlußverfahren erhaltenen Fluorids ist eine Vielzahl von gravimetrischen, volumetrischen und kolorimetrischen Analysenmethoden ausgearbeitet worden. Der überwiegende Teil erfordert die vorherige Abtrennung des Fluorids von störenden Begleitionen, insbesondere vom Phosphat, das bei der Mineralisierung der Phosphorylfluoride gebildet wird. Die Bestim-

nung durch Fällung als Bleichloro- oder Bleibromofluorid wird durch Phosphationen nicht gestört und gestattet sowohl die gravimetrische als auch die maßanalytische Auswertung, hat aber, bedingt durch die verhältnismäßig große Löslichkeit des PbClF nur eine geringe Genauigkeit.

Am geeignetsten für Mikro- und Halbmikrobestimmungen ist die maßanalytische Bestimmung mit Thoriumnitrat, die noch näher besprochen werden soll. Dieses Verfahren erfordert jedoch unbedingt die Abtrennung des Phosphats. Die wichtigste und wirksamste Methode der Abtrennung ist die Wasserdampfdestillation des Fluorwasserstoffs aus saurer Lösung, deren Grundprinzip erstmals von WILLARD und WINTER [12] beschrieben wurde. Dem Destillationsgut wurde Silbersulfat zugesetzt zum Abbinden der Halogenwasserstoffsäuren; Schwefelwasserstoff wird durch eine in den Destillationsgang eingesetzte Silberspirale abgebunden. Es sind verschiedene Destillationsapparaturen entwickelt worden, von denen die Apparatur nach PIETZKA und EHRLICH (Schott-Jena), bei der das zur Abdestillation nötige Wasser im Kreislauf geführt wird, den Vorteil hat, daß keine Wartung während der Destillation notwendig ist. Es wird aus einer Lösung destilliert, die Schwefelsäure und Perchlorsäure enthält und der etwas Glasgrieß zugesetzt wird, wodurch das Fluorid als Kieselfluorwasserstoffsäure überdestilliert, die dann in einer schwachen Natriumkarbonatlösung aufgefangen wird.

Die gleichfalls auf WILLARD und WINTER zurückgehende Titration mit Thoriumnitrat wurde mehrfach verbessert.

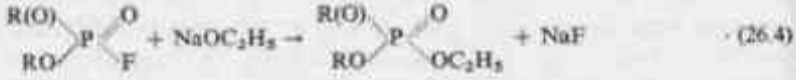
$$4\,NaF + Th(NO_3)_4 \rightarrow ThF_4 + 4\,NaNO_3 \qquad (26.3)$$

Während in früheren Puffersystemen die Umsetzung nicht stöchiometrisch verlief und die Aufnahme einer Eichkurve notwendig war, konnten KAINZ und SCHÖLLER in dem von ihnen verwendeten Glyzin-Natriumperchlorat-Perchlorsäure-Puffersystem einen streng stöchiometrischen Reaktionsablauf feststellen. Als Indikator für die Endpunkterkennung der Thoriumnitrattitration ist der Mischindikator nach BALICZO geeignet.

Nach dem Aufschluß mit Kalium erfolgt die Fluoridbestimmung durch Thoriumnitrattitration nach folgender Vorschrift [11]:

Das Aufschlußröhrchen wird zerbrochen und in einen 100-ml-Erlenmeyer-Kolben gegeben. Durch Zugabe von 2 ml Methanol wird das nicht verbrauchte Kalium zerstört, danach werden portionsweise 5 ml Wasser zugesetzt. Durch ein Wattefilter wird abfiltriert und viermal mit je 2,5 ml kochendem Wasser nachgewaschen. Nach dem Abkühlen werden 0,5 ml einer 0,05%igen Lösung von Alizarinrot S in Wasser zugesetzt, und mit 10%iger Perchlorsäure wird bis zum Umschlag von Rot nach Gelb neutralisiert. Danach werden 2 ml Pufferlösung zugegeben, und tropfenweise wird eine 0,01%ige Lösung von Methylenblau, Wasserblau oder Chikagoblau bis zur Grünfärbung zugesetzt. Die Titration erfolgt mit 0,02normaler Thoriumnitratlösung bis zum Farbumschlag nach Rotviolett. Der Titer der Thoriumnitratlösung wird mit Natriumfluorid bestimmt. Der Puffer hat den pH-Wert 3,3 und wird hergestellt durch

Auffüllen einer Mischung von 6,7 g Glyzin (Glykokoll), 11 g Natriumperchlorat und 11 ml Inormaler Perchlorsäure mit Wasser auf 100 ml. Nach dem Aufschluß von Verbindungen, die gleichzeitig Phosphor enthalten, ist eine Destillation erforderlich.
In den fluorphosphororganischen Verbindungen kann die Fluorbestimmung ohne Destillation erfolgen, wenn die Verbindungen unter Abspaltung des Fluoridions mit Natriumäthylat verestert werden [13, 14].



(26.4)

Die gebildeten Ester stören die Fluoridbestimmung durch Thoriumnitrattitration nicht. Zur Veresterung wird eine genau eingewogene Menge des Phosphorylfluorids, die 1 bis 10 mg Fluor enthalten soll, mit 10 ml einer Lösung von 1 g Natriummetall in 20 ml aldehydfreiem Äthanol versetzt. Nach 5 bis 15 min ist die Reaktion im allgemeinen beendet. Bei einigen Fluorphosphororganylen ist es jedoch notwendig, die Einwaage in 25 ml Äthanol zu lösen und nach Zugabe von 1 g Natrium etwa 15 min am Rückfluß zu kochen. Sehr langsam reagierende Verbindungen werden in n-Hexanol gelöst und nach der Zugabe des Natriums gleichfalls am Rückfluß gekocht. Nach der Veresterung erfolgt die Titration des abgespaltenen Fluorids mit Thoriumnitrat nach der beschriebenen Methode von Kainz und Schöller. Da die Phosphorylfluoride beim pH-Wert der bei der Titration verwendeten Puffer (pH 3) hydrolytisch stabil sind, kann ionisches und hydrolysierbares Fluor (aus Difluoriden) in Gegenwart der Phosphorylmonofluoride direkt durch Titration mit Thoriumnitrat bestimmt werden. Gestört wird diese Titration durch Alkyldihydrogenphosphate, die bei der Hydrolyse der leicht hydrolysierbaren Alkylphosphorsäuredichloride gebildet werden. Die Unterscheidung des ionischen Fluors (HF) vom hydrolysierbaren Fluor aus Difluorphosphorsäureverbindungen erfolgt quantitativ durch zwei Säuretitrationen, eine mit Natronlauge in der Kälte, die andere mit einer Lösung von Tributylamin in Äthanol unter Verwendung von Bromkresolgrün als Indikator [13].
Sehr elegant und zuverlässig kann die Fluoridbestimmung unter Verwendung einer für Fluoridionen selektiven Elektrode erfolgen. Eine fluoridselektive Elektrode wird zum Beispiel von der Firma Monokristaly Turnov in der ČSSR hergestellt und ist auf der Basis eines Lanthanfluoridkörpers aufgebaut. Diese Elektrode ermöglicht die Bestimmung von Fluoridionen im Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-1}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ M. Für die Sarinbestimmung in wäßrigen Lösungen kann sie verwendet werden, indem zunächst das ionische Fluor bestimmt, danach die Lösung kurzzeitig durch Zusatz von Alkalilauge auf einen pH-Wert über 11,5 gebracht und nach dem Neutralisieren das hydrolytisch abgespaltene Fluorid gemessen wird.

26.2.7. Bestimmung von Chlor, Brom und Jod

Bei der Verbrennung im Sauerstoffkolben nach SCHÖNIGER werden zur Absorption der Verbrennungsprodukte 10 ml Wasser und 1 ml 1normale Kalilauge in den Kolben gegeben. Die Bestimmung des Chlors erfolgt nach VOLHARD. Brom wird argentometrisch nach VOLHARD oder jodometrisch nach KOLTHOFF bestimmt. Die Bestimmung des Jodids erfolgt nach der sehr genaue Resultate gebenden jodometrischen Methode nach LEIPERT, bei der das Jod mit Brom zum Jodat oxydiert und das nach Zusatz von Kaliumjodid ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert wird. Für die Mikrobestimmung von Chlor und Brom in organischen Verbindungen ist der Aufschluß mit Kalium im geschlossenen Röhrchen mit anschließender Volhard-Titration geeignet.

26.2.8. Bestimmung von Arsen

Neben den verschiedenen Naßaufschlußverfahren, deren Anwendung auf die Arsenbestimmung in Kampfstoffen im Abschn. 28.4.2. beschrieben wird, ist auch die Verbrennung im Schöniger-Kolben geeignet. Da Platin mit Arsen eine Legierung bildet, wird als Halterung für das Filterpapier mit der Substanzeinwaage eine Quarzspirale an den Stopfen angeschmolzen. Die Absorption der Verbrennungsprodukte erfolgt in 10 ml 0,1normaler Jodlösung, wodurch gebildetes 3wertiges Arsen zu 5wertigem oxydiert wird. Die Bestimmung erfolgt photometrisch durch Bildung von Arsenmolybdänsäure und deren Reduktion zu Molybdänblau

Kontrollfragen

1. Welche Produkte entstehen beim Aufschluß organischer Substanzen mit Alkalimetall und durch Oxydationsschmelze mit Natriumperoxid?
2. Nennen Sie die für die wichtigsten chemischen Kampf- und Giftstoffe charakteristischen Kombinationen von Heteroelementen und Halogenen, die bei der qualitativen Elementaranalyse gefunden werden!
3. Beschreiben Sie die wichtigsten Aufschlußverfahren bei der quantitativen Elementaranalyse!
4. Welche Möglichkeiten zur Bestimmung von Fluor in den fluorphosphororganischen Kampfstoffen kennen Sie?

27. Nachweis funktioneller Gruppen in chemischen Kampfstoffen

27.1. Nachweis der O- und N-Methylgruppe 289
27.2. Nachweis der N-Äthylgruppe 290
27.3. Nachweis der O-Äthylgruppe 290
27.4. Nachweis der O-Isopropylgruppe 290
27.5. Nachweis der O-Dimethylbutylgruppe 291
27.6. Nachweis der Phenylgruppe 291
27.7. Nachweis von Karbonsäureestern 292
27.8. Nachweis von tertiären Aminen 292
27.9. Nachweis der Äthylengruppe 293
27.10. Auswertung der Nachweise funktioneller Gruppen 294
27.11. Quantitative Bestimmung funktioneller Gruppen 294
Kontrollfrage 294

27. Nachweis funktioneller Gruppen in chemischen Kampfstoffen

Auf dem Vorhandensein bestimmter gleichartiger Atomgruppierungen im Molekül beruht eine Klassifizierungsmöglichkeit für organische Verbindungen. Der Nachweis solcher funktionellen Gruppen mit den Methoden der qualitativen organischen Analyse ist daher ein wichtiges Hilfsmittel auch für die Ermittlung der Konstitution unbekannter Giftstoffe. Nachfolgend werden Methoden zum Nachweis von einigen wichtigen, in Kampfstoffen häufig anzutreffenden funktionellen Gruppen beschrieben. Bei ihrer Anwendung ist zu beachten, daß die Reaktionsfähigkeit der funktionellen Gruppen von der Struktur des Gesamtmoleküls abhängig ist und der Verlauf des Nachweises bei der Anwendung auf verschiedene Verbindungen mit der gleichen funktionellen Gruppe unterschiedlich sein kann. Das kann seinen Ausdruck in Unterschieden in der Geschwindigkeit der Reaktion und in der Empfindlichkeit finden. Der überwiegende Teil der im Kapitel 28 beschriebenen speziellen Nachweise der Kampfstoffe stellt Nachweise auf funktionelle Gruppen dar, die innerhalb der Gruppe der Kampfstoffe für bestimmte Verbindungen charakteristisch sind.
In gleicher Weise wie bei der qualitativen Elementaranalyse wird es oftmals nötig sein, die Probensubstanz zu reinigen oder aus einem Gemisch abzutrennen.

27.1. Nachweis der O- und N-Methylgruppe

Der Nachweis erfolgt durch Oxydation zu Formaldehyd durch Erwärmung mit Benzoylperoxid [16]. In ein zur Hälfte abgeschnittenes Reagenzglas gibt man etwas Probensubstanz oder einige Tropfen der Lösung in Äther oder Petroläther, versetzt mit 1 bis 2 Tropfen einer 10%igen Benzoylperoxidlösung in Benzol und verdampft das Lösungsmittel. Mit Hilfe eines Gummirings schiebt man ein Mikroreagenzglas so weit hinein, bis sich dessen Boden etwa 2 cm über dem Boden des größeren Reagenzglases befindet. Das Mikroreagenzglas ist mit Wasser gefüllt und außen am Boden mit einer frisch bereiteten Lösung von etwa 10 mg Chromotropsäure in 2 bis 3 ml konzentrierter Schwefelsäure benetzt. Nunmehr wird das Ganze im Glyzerinbad auf 120 °C erwärmt. Bei einem positiven Ausfall des Nachweises färbt sich der Tropfen am Mikroreagenzglas nach einigen Minuten violett. Aliphatische Oxime bilden beim

Erwärmen mit Benzoylperoxid auf 120 bis 130 °C salpetrige Säure, die mit dem Reagens nach GRIESS nachgewiesen werden kann.

27.2. Nachweis der N-Äthylgruppe

Die N-Äthylgruppe wird beim Erwärmen mit Benzoylperoxid zu Azetaldehyd oxydiert, das mit Piperidin oder Morpholin und Nitroprussidnatrium eine Blaufärbung gibt [16]. Es wird wie beim Nachweis der N-Methylgruppe (vgl. Abschn. 27.1.) oxydiert; auf die Öffnung des Reagenzglases wird ein Filterpapier gelegt, das mit einer unmittelbar vor Gebrauch hergestellten Mischung gleicher Teile 20%iger Morpholinlösung und 5%iger Nitroprussidnatriumlösung getränkt ist. Ein blauer Fleck zeigt die Anwesenheit der N-Äthylgruppe an.

27.3. Nachweis der O-Äthylgruppe

Die Oxydation zu Azetaldehyd erfolgt durch Erwärmen mit saurer Bichromatlösung [16]. In ein Mikroreagenzglas gibt man etwas Probensubstanz oder einige Tropfen Lösung in Äther oder Petroläther und verdampft das Lösungsmittel auf dem Wasserbad. Dazu kommen einige Tropfen einer Lösung von 1 g Kaliumbichromat in 6 ml Wasser und 7,5 ml konzentrierter Schwefelsäure. Auf die Öffnung des Reagenzglases wird ein Nachweispapier (vgl. Abschn. 27.2.) gelegt und das Glas im siedenden Wasserbad erwärmt. Eine Blaufärbung zeigt O-Äthylverbindungen an. Verbindungen mit einer N-Äthylgruppe können durch Ausschütteln der Ätherlösung mit verdünnter Salzsäure abgetrennt werden.

27.4. Nachweis der O-Isopropylgruppe

Isopropanol reagiert mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zu einem Polymethinfarbstoff. Man unterschichtet im Reagenzglas 1 ml der Probenlösung in Dichloräthan oder Wasser mit konzentrierter Schwefelsäure, die 1% p-Dimethylaminobenzaldehyd enthält. Ein rotvioletter Ring an der Berührungszone zeigt das Vorliegen der O-Isopropylgruppe an. Der Nachweis ist sehr empfindlich. Die Durchführung eines Blindversuchs mit dem benutzten Reagens und Lösungsmittel ist erforderlich.

Der Nachweis der O-Isopropylgruppe kann auch erfolgen, indem 1 ml der Probenlösung in Dichloräthan mit 10 Tropfen einer 10%igen Lösung von Heliotropin (Piperonal) in Dichloräthan und 0,5 ml 30%iger Perchlorsäure vermischt und mit 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet werden. Das Reagenzglas wird für 1 bis 2 Minuten in ein auf 70 bis 80 °C erwärmtes Wasserbad gestellt und danach kurz ge-

schüttelt. Nach der Trennung der Schichten zeigt eine blauviolette Färbung der oberen Schicht die Anwesenheit der O-Isopropylgruppe an. Liegt die O-Dimethylbutylgruppe vor, ist die Schicht rotviolett gefärbt.

27.5. Nachweis der O-Dimethylbutylgruppe

Der Nachweis erfolgt mit dem Vanillin-Schwefelsäure-Reagens, das durch Auflösen von 0,1 g Vanillin in 20 ml konzentrierter Schwefelsäure hergestellt wird. 2 ml dieses Reagens werden mit 3 bis 4 Tropfen der wäßrigen Probenlösung gemischt. Dazu gibt man tropfenweise Wasser, vermischt jedesmal und beobachtet die Farbänderung. Bei Anwesenheit der O-Dimethylbutylgruppe tritt eine rotbraune bis rotviolette Färbung auf; die O-Isopropylgruppe bewirkt eine Blauviolettfärbung.

27.6. Nachweis der Phenylgruppe

Eine große Anzahl aromatischer Verbindungen mit einer freien para-Stellung reagiert mit formaldehydhaltiger konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von farbigen para-chinoiden Verbindungen. Bei der Durchführung dieses Nachweises muß berücksichtigt werden, daß einige organische Verbindungen Farbprodukte allein mit konzentrierter Schwefelsäure geben. Es ist deshalb zweckmäßig, jeweils einen Parallelversuch mit konzentrierter Schwefelsäure durchzuführen. Wird bei diesem Versuch eine Färbung entwickelt, so wird festgestellt, ob sie sich beim Zusatz von Formaldehyd oder Formaldehyd-Schwefelsäure ändert; dies gilt dann als sicherer Hinweis auf die Anwesenheit einer aromatischen Verbindung. Das Reagens wird durch Vermischen von 0,2 ml 37%igem Formaldehyd mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure hergestellt und kann 1 bis 2 Tage verwendet werden. Zur Ausführung des Nachweises wird eine geringe Menge der Probensubstanz oder ein Tropfen der nichtwäßrigen Probenlösung mit einem Tropfen Reagens versetzt und eventuell schwach erwärmt. Bei flüchtigen Probensubstanzen wird zweckmäßigerweise mit der beim Nachweis der O-Methylgruppe (vgl. Abschn. 27.1.) beschriebenen einfachen Vorrichtung gearbeitet, indem man die Probensubstanz im großen Reagenzglas durch Eintauchen in das heiße Wasserbad verdampft und den Boden des Mikroreagenzglases mit der Formaldehyd-Schwefelsäure benetzt. Es werden überwiegend rote, aber auch gelbe, grüne, blaue, braune und schwarze Färbungen erhalten. Der Nachweis gelingt mit Mikrogrammengen an Probensubstanz.

Aromatische Verbindungen bilden mit Chloroform in Gegenwart von Aluminiumchlorid gefärbte Verbindungen (Friedel-Crafts-Reaktion). Diese Reaktion läßt sich nach folgender Arbeitsweise [17] zur Erkennung aromatischer Verbindungen nutzen. In einem Reagenzglas werden 100 mg Aluminiumchlorid über kräftiger Flamme bis zur Sublimation an der Wandung des Glases erhitzt. Das Glas wird abgekühlt; danach läßt man eine Lösung von 10 bis 20 mg

Probensubstanz in 5 bis 8 Tropfen Chloroform an der Wandung des Glases herablaufen. Bei der Berührung mit dem sublimierten Aluminiumoxid werden gelborange bis rote Färbungen erhalten. Nichtaromatische Verbindungen, die Brom oder Jod enthalten, geben eine gelbe oder violette Färbung.

27.7. Nachweis von Karbonsäureestern

Karbonsäureester reagieren mit Hydroxylamin in Gegenwart von Alkali zu Alkalihydroxamaten

$$RCOOR' + NaOH + NH_2OH \rightarrow R{-}C(=O){-}NHONa + R'OH + H_2O \qquad (27.1)$$

Die beim Ansäuern gebildete Hydroxamsäure bildet mit Eisen(III)-chlorid ein violett gefärbtes Innerkomplexsalz

$$C{-}R(=O){-}NHOH + {}^1/_3\,Fe^{3\oplus} \rightarrow R{-}C(=O){-}NH{-}O{-}Fe/3 + H^+ \qquad (27.2)$$

Karbonsäureanhydride und Halogenide reagieren unmittelbar mit Hydroxylamin unter Bildung der Hydroxamsäuren. Man muß berücksichtigen, daß Eisen(III)-chlorid mit Phenolen zu farbigen Produkten reagiert, so daß eine Vorprüfung mit Eisen(III)-chlorid auf Anwesenheit solcher Verbindungen zu empfehlen ist.
Zur Ausführung des Nachweises wird 1 ml der alkoholischen oder ätherischen Lösung der Probensubstanz mit 5 bis 6 Tropfen gesättigter alkoholischer Hydroxylaminhydrochloridlösung und 1 bis 2 Tropfen gesättigter alkoholischer Kalilauge versetzt und kurz erwärmt. Dann werden 5 bis 6 Tropfen 0,5normaler Salzsäure und danach 1 Tropfen 1%iger wäßriger Eisen(III)-chloridlösung zugegeben. Eine rotviolette Färbung zeigt Karbonsäureester an.

27.8. Nachweis von tertiären Aminen

Tertiäre aliphatische und aromatische Amine geben beim Erwärmen mit einer 2%igen Lösung von Zitronensäure in Essigsäureanhydrid ein farbiges Produkt. 1 ml der Probenlösung in Äthanol wird mit 5 Tropfen dieser Reagenzlösung versetzt und im siedenden Wasserbad erwärmt; gleichzeitig wird ein Blindversuch mit 1 ml Äthanol angesetzt. Gelbgrüne oder rote Färbungen zeigen das Vorliegen tertiärer Amine an. Das Nachweissystem ist sehr empfindlich und in modifizierter Form [19 und 20] auch geeignet zum Nachweis und zur Charakterisierung einiger hochtoxischer Verbindungen mit tertiären Aminogruppen, zum Beispiel der Alkaloide Strychnin, Bruzin, Atropin und Morphin und des LSD (siehe auch 28.11.2.2.).

Weniger empfindlich ist der Nachweis mit einem modifizierten Hinsberg-Test [6]. 100 mg der Probensubstanz werden in 1 bis 2 ml Pyridin gelöst. Man gibt 0,5 ml 10%ige Natronlauge zu und schüttelt; danach versetzt man mit 1 Tropfen Benzolsulfochlorid und schüttelt die Mischung nochmals. Primäre Amine geben eine blaß- bis hellgelbe Farbe; sekundäre Amine erzeugen bräunliche bis dunkelbraune Färbungen, und mit tertiären Aminen erhält man rosa bis tief purpurrote Färbungen.

Beim Erwärmen der Amine mit einer Lösung von Chloranil (Tetrachlor-p-chinon) in Epichlorhydrin (1-Chlor-2,3-epoxypropan) oder Toluol geben die Amine unterschiedliche Färbungen, und zwar rot bei primären, purpur bei sekundären und smaragdgrün bei tertiären Aminen.

27.9. Nachweis der Äthylengruppe

Beim Erhitzen von Verbindungen, die Äthylengruppen ($-CH_2-CH_2-$) enthalten, mit wasserfreiem Zinkchlorid bildet sich Azetaldehyd, dessen Nachweis mit dem Nitroprussidnatrium-Morpholin-Reagens erfolgt [18]. Eine geringe Menge der Probensubstanz wird mit einer Spatelspitze wasserfreien Zinkchlorids im Reagenzglas auf

Tabelle 27.1 Nachweis der funktionellen Gruppen

Funktionelle Gruppe	Giftstoffe
O-Methylgruppe	verschiedene Organophosphorverbindungen
N-Methylgruppe	Tabun, N-Methyl-2,2'-Dichlordiäthylamin, Methylfluorphosphorylcholine und Phosphorylthiocholine
O-Äthylgruppe	Tabun, VX, E 600, E 605, Systox und Isosystox, 0,0-Diäthylphosphate und -phosphonate
N-Äthylgruppe	N-Äthyl-2,2'-Dichlordiäthylamin, Amiton
O-Isopropylgruppe	DFP, Sarin u. a. O-Isopropyl-alkylphosphonate
O-Dimethyl-butylgruppe	Soman
Phenylgruppe	Chloracetophenon, Brombenzylcyanid, Phenyldichlorarsin, Diphenylchlorarsin, Diphenylcyanarsin, einige Herbizide
Karbonsäureester	Bromessigsäureester, Diphosgen
tertiäre Aminogruppe	Stickstoffyperite, Tabun, VX, Alkaloide (Atropin, Strychnin, Brucin, Veratrin, Nikotin und andere) und BZ
Äthylengruppe	Schwefel- und Stickstoffyperite, Amiton und analoge Verbindungen (VX)

250 °C erhitzt. Auf die Öffnung des Reagenzglases wird ein mit dem Reagens getränktes Stück Filterpapier gelegt. Eine Blaufärbung zeigt das Vorliegen einer Verbindung mit einer oder mehreren Äthylengruppierungen an.

27.10. Auswertung der Nachweise funktioneller Gruppen

Tabelle 27.1 gibt eine Übersicht, in welchen Giftstoffen die funktionellen Gruppen zu finden sind, die mit den vorstehend beschriebenen Methoden nachgewiesen werden können.

27.11. Quantitative Bestimmung funktioneller Gruppen

Der quantitativen Bestimmung sind die Alkoxylgruppen nach der Methode nach ZEISEL zugänglich, bei der sie durch Jodwasserstoffsäure in die Alkyljodide überführt werden. Diese reagieren dann mit einem Überschuß an Brom unter Jodatbildung.

$$RJ + Br_2 \rightarrow RBr + JBr \tag{27.3}$$

$$JBr + 3\,H_2O + 2\,Br_2 \rightarrow HJO_3 + 5\,HBr \tag{27.4}$$

Das vom gebildeten Jodat bei Zusatz von Kaliumjodid freigesetzte Jod wird mit Thiosulfatlösung titriert; das überschüssige Brom wird zuvor durch Ameisensäure zerstört. Das Verfahren ist auch auf die Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen in organischen Phosphorverbindungen anwendbar.
Der Schwefel in Thiophosphorsäureestern wird durch das Brom zu Sulfat oxydiert und stört die Bestimmung nicht.

Kontrollfrage

1. Nennen Sie einige im Molekül von chemischen Kampf- und Giftstoffen häufig anzutreffende funktionelle Gruppen und die Kampfstoffe, für die diese Gruppen charakteristisch sind!

28. Chemische Methoden zur Analyse der Kampfstoffe

28.1. Phosphororganische Verbindungen 299
28.1.1. Qualitative Nachweisverfahren 299
28.1.1.1. Schönemann-Reaktion 299
28.1.1.2. Reaktion mit Oximen 308
28.1.1.3. Reaktion mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin (p-NBP) 310
28.1.1.4. Reaktion mit Hydroxamsäuren 311
28.1.1.5. Nachweis von VX 312
28.1.1.6. Qualitative Unterscheidung der phosphororganischen Kampfstoffe .. 314
28.1.1.7. Nachweis von Paraoxon 315
28.1.1.8. Nachweis von Isosystox 316
28.1.2. Quantitative Bestimmung 316
28.1.2.1. Schönemann-Reaktion 316
28.1.2.2. Maßanalytische Bestimmung von fluorphosphororganischen Verbindungen (hydrolytische Methode) 318
28.1.2.3. Maßanalytische Bestimmung von fluorphosphororganischen Verbindungen (Peroxidmethode) 319
28.1.2.4. Kolorimetrische Schnellbestimmung mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin (p-NBP) 320
28.1.2.5. Kolorimetrische Bestimmung mit Hydroxamsäure 321
28.1.2.6. Photometrische Bestimmung von Thiolphosphororganylen (V-Stoffe) 322
28.2. Halogenierte Thioäther (Schwefelyperite) 323
28.2.1. Qualitative Nachweisverfahren 323
28.2.1.1. Reaktion mit Thioharnstoff und Nickelsalz 323
28.2.1.2. Reaktion mit alkalischer Thymolphthaleinlösung 324
28.2.1.3. Reaktion mit Grignard-Reagens 326
28.2.1.4. Reaktion mit Goldchlorid 327
28.2.1.5. Sonstige Nachweismöglichkeiten 328
28.2.1.6. Identifizierung durch Herstellung von Derivaten 328
28.2.2. Quantitative Bestimmung 329
28.2.2.1. Photometrische Bestimmung mit Jodoplatinat 329
28.2.2.2. Maßanalytische Bestimmung mit Bromid-Bromat-Lösung 329
28.2.2.3. Maßanalytische Mikrobestimmung 330

28.2.2.4. Kolorimetrische Bestimmung von 1,2-bis-(2-Chloräthylthio)-äthan (Sesquiyperit) in Gemischen mit Bis-(2-chloräthyl)-thioäther (Yperit) ... 331
28.2.2.5. Sonstige Verfahren zur Bestimmung von Bis-(2-chloräthyl)-thioäther ... 332
28.3. Halogenierte aliphatische tertiäre Amine (Stickstoffyperite) ... 334
28.3.1. Qualitative Nachweisverfahren ... 334
28.3.1.1. Fällung mit Kaliumwismutjodid (Reagens nach DRAGENDORFF/KRAUT) ... 334
28.3.1.2. Fällung mit Phosphorwolframsäure ... 334
28.3.1.3. Weitere Fällungsreagenzien ... 335
28.3.1.4. Nachweis durch Herstellung von Derivaten ... 335
28.3.2. Quantitative Bestimmung ... 335
28.3.2.1. Kolorimetrische Bestimmung mit 8-Oxychinolin (Oxin) ... 335
28.3.2.2. Kolorimetrische Bestimmung mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin ... 336
28.3.2.3. Weitere Bestimmungsmethoden ... 338
28.4. Arsenhaltige Kampfstoffe und Giftstoffe ... 339
28.4.1. Qualitative Nachweisverfahren ... 339
28.4.1.1. Allgemeine Nachweisverfahren ... 340
28.4.1.2. Spezielle Nachweisverfahren ... 343
28.4.2. Quantitative Bestimmung ... 345
28.4.2.1. Reduktion zu Arsenwasserstoff ... 345
28.4.2.2. Allgemeine jodometrische Bestimmung von arsenhaltigen Kampfstoffen ... 348
28.4.2.3. Jodometrische Bestimmung von Methyl-, Äthyl- und Phenyldichlorarsin ... 348
28.4.2.4. Jodometrische Bestimmung von Diphenylchlorarsin ... 349
28.4.2.5. Kolorimetrische Bestimmung von Diphenylaminchlorarsin (Adamsit) ... 349
28.5. Zyanwasserstoff und Zyanhalogenide ... 350
28.5.1. Qualitative Nachweisverfahren für Zyanwasserstoff und Zyanide ... 350
28.5.1.1. Berliner-Blau-Reaktion ... 350
28.5.1.2. Nachweis mit Kupferazetat/Benzidinazetat ... 350
28.5.1.3. Nachweis mit Natriumpikrat ... 351
28.5.1.4. Nachweis durch Bildung undissoziierter Schwermetallzyanide ... 351
28.5.1.5. Demaskierung von Metallchelaten ... 351
28.5.1.6. Nachweis durch katalytische Beschleunigung der Benzoinkondensation ... 352
28.5.1.7. Nachweis durch Bildung von Zyanhalogenid ... 354
28.5.2. Qualitative Nachweisverfahren für Zyanhalogenide ... 354
28.5.2.1. Reaktion mit Pyridin ... 355
28.5.2.2. Unterscheidung der Zyanhalogenide ... 356

28.5.3. Quantitative Bestimmung des Zyanwasserstoffs und der Zyanide ... 356
28.5.3.1. Titration mit Silbernitrat ... 356
28.5.3.2. Kolorimetrische Bestimmung nach Umwandlung in Chlorzyan ... 357
28.5.3.3. Fluorimetrische Nachweis- und Bestimmungsmethoden ... 357
28.5.3.4. Sonstige kolorimetrische Methoden ... 358
28.5.4. Quantitative Bestimmung der Zyanhalogenide ... 359
28.5.4.1. Bestimmung des Chlorzyans durch Reaktion mit Alkali ... 359
28.5.4.2. Bestimmung des Bromzyans ... 359
28.6. Halogenderivate der Kohlensäure ... 359
28.6.1. Qualitative Nachweisverfahren für Phosgen ... 359
28.6.1.1. Nachweis mit Anilinwasser ... 359
28.6.1.2. Farbreaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylanilin 360
28.6.1.3. Nachweis durch Bildung mit Diphenylkarbazid ... 361
28.6.2. Quantitative Bestimmung ... 361
28.6.2.1. Jodometrische Bestimmung ... 361
28.6.2.2. Kolorimetrische Bestimmung mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin ... 362
28.6.2.3. Weitere Bestimmungsmethoden für Phosgen ... 362
28.6.2.4. Kolorimetrische Bestimmung des Diphosgens ... 363
28.6.2.5. Weitere Bestimmungsmethoden für Diphosgen und Triphosgen ... 363
28.7. Psychotoxische Kampfstoffe (Psychogifte) ... 364
28.7.1. Indolderivate ... 364
28.7.1.1. Qualitativer Nachweis ... 364
28.7.1.2. Quantitative Bestimmung ... 366
28.7.2. Chinuklidylbenzilat (BZ) ... 367
28.7.2.1. Qualitative Nachweis ... 367
28.7.2.2. Quantitative Bestimmung ... 367
28.8. Nichtarsenhaltige reizerregende Kampfstoffe ... 369
28.8.1. Halogenierte Ketone ... 369
28.8.2. 2-Chlorbenzylidenmalondinitril (CS) ... 369
28.8.2.1. Qualitative Nachweisverfahren ... 369
28.8.2.2. Quantitative Bestimmung ... 371
28.8.3. Chloracetophenon ... 371
28.8.3.1. Qualitativer Nachweis ... 371
28.8.3.2. Quantitative Bestimmung ... 372
28.8.4. Brombenzylzyanid ... 373
28.8.4.1. Qualitative Nachweisverfahren ... 373
28.8.4.2. Quantitative Bestimmung ... 375
28.8.5. Trichlornitromethan (Chlorpikrin) ... 375
28.8.5.1. Qualitative Nachweisverfahren ... 375
28.8.5.2. Quantitative Bestimmung ... 377
28.9. Kohlenmonoxid ... 378
28.9.1. Reduktion von Palladiumchlorid ... 378

28.10. Fluorkarbonverbindungen ... 379
28.10.1. Qualitative Nachweisverfahren ... 379
28.10.1.1. Abspaltung und Nachweis des Fluors ... 379
28.10.1.2. Nachweis als Rhodanin ... 380
28.10.1.3. Nachweis durch Bildung von Thioindigo ... 381
28.10.1.4. Nachweis mit konzentrierter Schwefelsäure und Chromotropsäure ... 382
28.10.2. Quantitative Bestimmung ... 382
28.11. Alkaloide ... 383
28.11.1. Vorbereitung zur Analyse ... 383
28.11.2. Nachweisverfahren ... 384
28.11.2.1. Bestimmung des Schmelzpunktes ... 384
28.11.2.2. Allgemeine Farbreaktionen ... 385
28.11.2.3. Gruppenfällungsreaktionen ... 388
28.11.2.4. Spezielle Nachweise für einige Alkaloide ... 390
28.12. Phytogifte ... 391
28.12.1. Chlorierte Phenoxyessigsäuren ... 392
28.12.1.1. Qualitativer Nachweis ... 392
28.12.1.2. Quantitative Bestimmung ... 393
28.12.2. Kakodylsäure ... 393
28.12.3. Substituierte Harnstoffherbizide ... 393
28.12.4. Picloram ... 394
28.13. Anorganische Giftstoffe ... 394
28.13.1. Toxische Kationen ... 395
28.13.1.1. Allgemeiner Nachweis ... 395
28.13.1.2. Nachweis von Barium ... 395
28.13.1.3. Nachweis von Beryllium ... 396
28.13.1.4. Nachweis von Blei ... 396
28.13.1.5. Nachweis von Thallium ... 397
28.13.1.6. Nachweis von Quecksilber ... 397
28.13.1.7. Nachweis von Kadmium ... 398
28.13.1.8. Nachweis von Antimon ... 398
28.13.2. Toxische Anionen ... 398
28.13.2.1. Nachweis von Fluorid ... 398
28.13.2.2. Nachweis von Nitrit ... 399
28.13.2.3. Nachweis von Arsenit und Arsenat ... 399
28.13.2.4. Nachweis von Selenit ... 399
Kontrollfragen ... 400

28. Chemische Methoden zur Analyse der Kampfstoffe

In diesem Kapitel wenden wir uns der Beschreibung chemisch-analytischer Arbeitsverfahren zu, die es ermöglichen, Kampfstoffe und Sabotagegifte in den verschiedensten Probenmaterialien qualitativ und quantitativ zu erfassen. Die Methoden sind in ihrer Leistungsfähigkeit (Selektivität, Empfindlichkeit, Genauigkeit, Zeitbedarf, Anwendungsbreite) unterschiedlich, desgleichen variieren die Anforderungen, die an die Qualifikation des Analytikers und an die Ausrüstung des Labors gestellt werden.

Die Beschreibung der Nachweis- und Bestimmungsmethoden erfolgt im wesentlichen in der Reihenfolge, wie sie bei der praktischen Durchführung der Kampfstoffanalyse in den Feldlaboratorien üblich ist. Diese von der des Bandes I abweichende Gliederung des analytischen Teils ist auch aus anderen Gründen zweckmäßig. So hätte die bei der Anlehnung an den Band I notwendige getrennte Behandlung der Analytik der hautschädigenden und der rachenreizenden Arsenkampfstoffe die Übersichtlichkeit eingeschränkt.

28.1. Phosphororganische Verbindungen

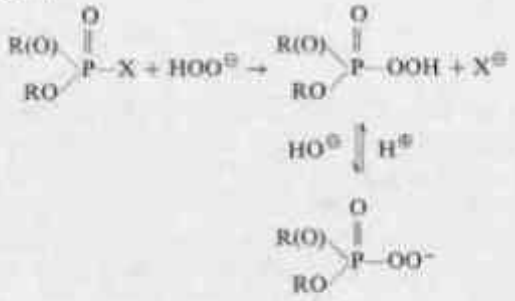
Die Tatsache, daß die toxischsten Kampfstoffe und die wichtigsten Insektizide unter den Vertretern dieser Verbindungsgruppe zu finden sind, veranlaßt eine ständige Suche nach immer empfindlicheren Nachweis- und Bestimmungsmethoden, wie aus der Fülle der darüber vorliegenden Literatur ersichtlich ist.

28.1.1. Qualitative Nachweisverfahren

28.1.1.1. Schönemann-Reaktion

Diese auch heute noch vielfach verwendete selektive Reaktion der phosphororganischen Verbindungen wurde bereits 1944 in Deutschland von SCHÖNEMANN [21] bei Arbeiten über die Trilonkampfstoffe entdeckt. Sie basiert darauf, daß bei der Reaktion von Phosphororganylen mit Wasserstoffperoxid im alkalischen Medium intermediär Peroxyphosphorsäuren gebildet werden, die in alkalischer Lösung im Gleichgewicht mit

dem Perphosphonatanion stehen, das bestimmte aromatische Amine schnell zu farbigen Produkten oxydiert. Nach Untersuchungen von Larsson [22] wird diese Umsetzung analog zur alkalischen Hydrolyse mit einem nukleophilen Angriff des Perhydroxidions auf die P=O-Bindung erklärt. Die tatsächliche Bildung einer Persäure wurde von Gehauf [23] durch die Oxydation von Thiosulfat zu Sulfat durch das Reaktionsgemisch bewiesen, inzwischen sind auch von Hilgetag Peroxyphosphorsäureester isoliert worden.



(28.1)

Es wurde festgestellt, daß die Reaktion der Phosphororganyle mit dem Wasserstoffperoxid etwa 50mal schneller verläuft als die alkalische Hydrolyse. Diese Beobachtung läßt sich erklären durch die intermediäre Bildung einer Wasserstoffbrücke zwischen den Perhydroxidionen und der P=O-Bindung, wodurch die Dissoziation der P—X-Bindung erleichtert wird. Aus der von Marsh und Neale [24] angegebenen Tabelle 28.1 ist dieser Geschwindigkeitsunterschied deutlich ersichtlich.
Aus dieser Tabelle ist auch die Wirkungslosigkeit des Wasserstoffperoxids im sauren Milieu ersichtlich. Analog zu den Unterschieden in der hydrolytischen Stabilität der Phosphororganyle differiert auch die Geschwindigkeit der Umsetzung der verschiedenen

Tabelle 28.1 Beständigkeit von Sarin bei verschiedenen pH-Werten und bei Zusatz von Wasserstoffperoxid (Temperatur 25 °C)

Puffer	pH-Wert	Halbwertzeit ($t_{1/2}$) in h	
		ohne H_2O_2	mit 0,1 % H_2O_2
HCl/KCl in Wasser/Aceton (1:1)	1,2	1,7	1,7
wäßrige Azetatlösung	5	6,7	6,3
wäßrige Bikarbonatlösung	7,4	8,0	1,4
wäßrige Phosphatlösung	8,4	1,4	0,2
Phosphat in Wasser/Azeton (1:1)	8,4	2,5	0,5
Phosphat in Wasser/Azeton (1:1)	11,0	6,5	1,8 (Sekunden)

Zusammensetzung des Phosphatpuffers: 0,5 m K_3PO_4 + 0,01 m KH_2PO_4.

Verbindungen mit dem Perhydroxidion. Das sollen drei von MARSH und NEALE [24] angegebene Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung (bei 25 °C) für verschiedene Typen von phosphororganischen Verbindungen verdeutlichen.

Sarin	$0{,}94 \cdot 10^5\ l \cdot mol^{-1}\ min^{-1}$
Tetraäthylpyrophosphat (TEPP)	$2 \cdot 10^3\ l \cdot mol^{-1}\ min^{-1}$
Paraoxon	$14\ l \cdot mol^{-1}\ min^{-1}$

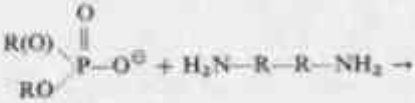
Es kann aus diesen Werten abgeschätzt werden, daß die Empfindlichkeit der Reaktion bei der Anwendung auf Paraoxon nicht hoch ist, was auch tatsächlich der Fall ist. Andererseits tritt bei Phosphororganylen mit geringer hydrolytischer Stabilität oder bei Arbeiten im stärker alkalischen Bereich (über pH 12) die Hydrolyse als Konkurrenzreaktion störend in Erscheinung. So ist es nicht möglich, die leicht hydrolysierbaren Dihalogenide der Phosphorylverbindungen oder die Fluorphosphonsäurecholinester mit Hilfe der Schönemann-Reaktion zu bestimmen. Im Gegensatz dazu sind bei der Anwendung auf die sehr langsam hydrolysierenden V-Stoffe Maßnahmen zur Beschleunigung der Reaktion erforderlich, zum Beispiel die Erhöhung der Temperatur auf maximal 40 °C. Eine Temperaturerhöhung um 10 °C steigert die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen dem Phosphororganyl und dem Peroxid um etwa das 2,5fache.

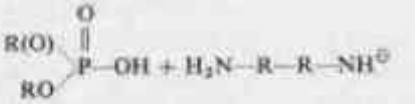
Allgemein kann gesagt werden, daß zur Erzielung höchster Empfindlichkeit die Bedingungen bei der Reaktion dem zu analysierenden Phosphororganyl angepaßt werden müssen. Man kann den pH-Wert zur Unterdrückung der Hydrolyse niedrig halten, muß aber dann eine Verlängerung der Zeit bis zum Erreichen des Farbmaximums in Kauf nehmen. Zum Teil kann diese vor allem bei langsam reagierenden Verbindungen, wie DFP, erhebliche Verlängerung durch eine Erhöhung der Wasserstoffperoxidkonzentration ausgeglichen werden, doch darf diese nicht so hoch gewählt werden, daß eine merkliche Oxydation des Amins allein durch das Peroxid auftritt. Die optimalen Bedingungen sind:

pH-Wert	9–9,5
Peroxidkonzentration	0,01–0,1%
Aminkonzentration	4 mol je Mol Phosphororganyl

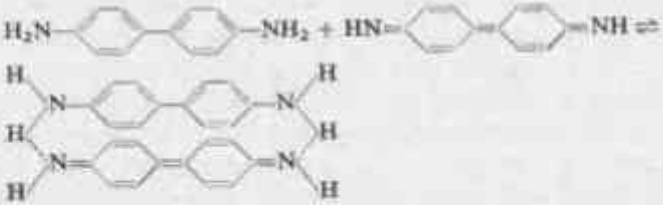
Wir wollen uns nun dem zweiten Teil der Schönemann-Reaktion, der Oxydation der Amine, zuwenden. Über die Kinetik dieser Reaktion wurde bisher nichts veröffentlicht, hinsichtlich der Art der entstehenden Reaktionsprodukte gibt es verschiedene und bisher nicht sicher bewiesene Deutungen. Von MARSH und NEALE [24] wurde festgestellt, daß die Absorptionsspektren der Oxydationsprodukte des o-Dianisidins bei der Schönemann-Reaktion mit Sarin und der Oxydationsprodukte mit alkalischer Ferrizyanidlösung oder mit Kaliumpermanganat übereinstimmen, andererseits aber Abweichungen in den Eigenschaften der Farbprodukte (Extrahierbarkeit, Farbänderung bei Säurezugabe) bestehen. Die Autoren nehmen an, daß es sich bei dem Farbstoff um einen Komplex aus Chinondiimin und unverändertem Amin handelt. Die Entstehung von Chinondiimin wird über die vorherige Bildung von Semichinoniminim durch Abgabe eines Protons der Aminbase an das phosphorhaltige Radikal erklärt. Das in alkalischer Lösung unbeständige Semichinoniminradikal bildet dann ent-

weder durch Verlust eines zweiten Protons an ein anderes phosphorhaltiges Radikal Chinondiimin oder durch Disproportionierung von zwei Molekülen entsteht Diimin und das ursprüngliche Amin.



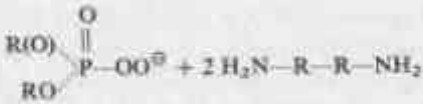


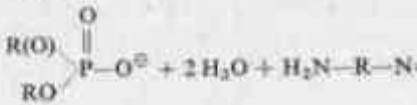
(28.2)



(28.3)

Eine andere mögliche Erklärung für das Farbprodukt ist die Bildung eines Azofarbstoffs.





(28.4)

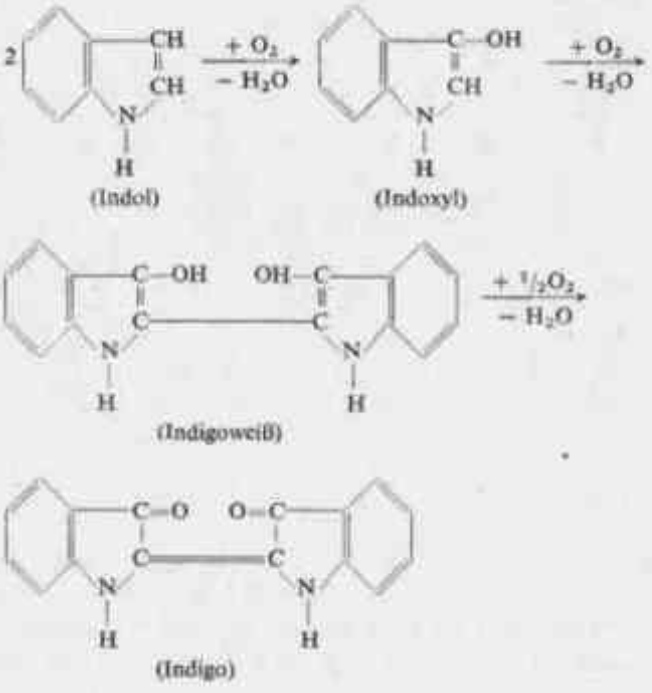
Es wurde festgestellt [23], daß das Absorptionsspektrum des Oxydationsprodukts von Benzidin dem Spektrum des Diaminoazobenzols sehr ähnlich, aber nicht identisch war. AKESNES und SANDBERG [25] oxydierten Benzidin und o-Dianisidin mit Peressigsäure und untersuchten die Oxydationsprodukte. Sie fanden bei Benzidin als einziges Oxydationsprodukt 4-Amino-4'-nitrodiphenyl, im Fall des o-Dianisidin dagegen drei Produkte.

I. 3,3'-Dimethoxy-4-amino-4'-nitrodiphenyl (gelb, λ_{max} 370 nm)
II. 3,3'-Dimethoxy-4-amino-4-nitrosodiphenyl (braun, λ_{max} 445 nm)
III. Bis(3,3'-dimethoxy-4-amino)-azodiphenyl (rot, λ_{max} 435 nm)

Die Verbindung III dürfte das Reaktionsprodukt zwischen der Nitrosoverbindung II und o-Dianisidin sein.

Neben den bereits genannten aromatischen Diaminen Benzidin und o-Dianisidin kann für die kolorimetrische Ausführung der Schönemann-Reaktion noch o-Tolidin verwendet werden. Als Oxydationsmittel kommt im einfachsten Fall eine alkalische Wasserstoffperoxidlösung zur Anwendung, doch sind einige Perverbindungen wie Natrium-

perborat, Natriumpyrophosphatperoxid und Harnstoffperoxid stabiler und erübrigen durch ihre zum Teil alkalische Reaktion die zusätzliche Verwendung eines Puffers.
Als Lösungsmittel ist speziell Azeton geeignet, das eine bisher nicht eindeutig erklärbare empfindlichkeitssteigernde Wirkung zeigt. Für die Absorption der Kampfstoffe in Waschflaschen sind die weniger flüchtigen Lösungsmittel Hexandiol-(1,6), Isopropanol, Diäthylphthalat und Tetralin besser geeignet, doch sollten dann dem Reaktionsgemisch etwa 10% Azeton zugesetzt werden.
Zur praktischen Ausführung der Reaktion ist zu bemerken, daß naturgemäß die Reihenfolge und die Art des Zusammengebens der Reagenzien die Empfindlichkeit entscheidend beeinflussen. Die besten Ergebnisse bei quantitativen Bestimmungen werden erhalten, wenn die Probenlösung tropfenweise der frisch bereiteten Mischung der Reagenzien zugesetzt wird. Bei Zusatz der Reagenzien zur Probenlösung ist entweder die Phosphororganylprobe einer Mischung der alkalischen Peroxidlösung mit dem Amin oder die alkalische Peroxidlösung der Mischung der Probenlösung mit dem Amin zuzusetzen. Auf keinen Fall darf das Peroxid vor dem Amin zugegeben werden. Die Perphosphonsäure würde mit dem Überschuß an Peroxid reagieren und dabei unter Sauerstoffentwicklung zersetzt werden. Ein erheblicher Empfindlichkeitsverlust wäre die Folge. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit wird erzielt, wenn statt der genannten Amine Indol [26] eingesetzt wird, dessen Oxydation bei pH-Werten um 9 über das stark grünblau fluoreszierende Indoxyl und Indigoweiß bis zum blauen Indigo führt



(Indol) (Indoxyl)

(Indigoweiß)

(Indigo)

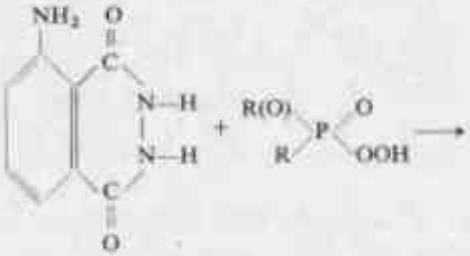
(28.5)

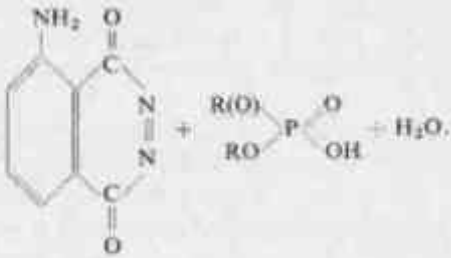
Die Peroxyphosphorylverbindung bewirkt dabei die Oxydation bis zum Indoxyl; die weitere Oxydation verläuft leicht durch den Sauerstoff des restlichen Peroxids. Die Anwesenheit von Indoxyl wurde durch Zufügen von Isatin zum Reaktionsgemisch und die dabei beobachtete Bildung von Indirubin bewiesen, dessen Darstellung auf diesem Wege in der Literatur beschrieben ist.

Neben der Ausmessung der Fluoreszenz wird bei dieser Modifikation der Schönemann-Reaktion auch die blaue Farbe des Indigos ausgewertet, zum Beispiel in amerikanischen Indikatorröhrchen für Nervengase. Zur bequemeren Ausmessung der Fluoreszenz ist die Stabilisierung der fluoreszierenden Produkte durch Zusatz von Azeton oder Glyzerin möglich.

Eine weitere Modifikation der Schönemann-Reaktion ist die Auswertung der grünblauen Chemolumineszenz, die bei der Oxydation von Luminol (3-Aminophthalsäurehydrazid) auftritt [28].

Bei den von einer jugoslawischen Forschergruppe durchgeführten Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Chemolumineszenz im Fall des Sarins zwei Maxima zeigt, von denen das erste, kurzdauernde auf die vorstehende Reaktion zurückgeführt wird und für das zweite, länger dauernde Maximum die Oxydation des Luminols durch den bei der Reaktion der Perphosphonsäure mit überschüssigem Peroxid entwickelten Sauerstoff verantwortlich ist [16]. Der Zusatz von Alkalihalogeniden erhöht die Empfindlichkeit, vermutlich durch intermediäre Bildung von Hypohalogenit [31].



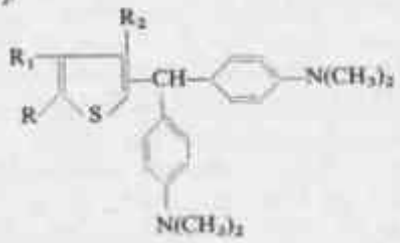


(28.6)

Die Grenzkonzentration (etwa 0,5 µg/ml) ist höher als bei der Fluoreszenzmodifikation. Tabun läßt sich mit guter Empfindlichkeit (0,1 µg/ml) durch eine analoge Methode unter Verwendung des Chemolumineszenzindikators Luzigenin (N,N'-Dimethyldiakridiniumdinitrat) bestimmen [32]. Die Messung des schwachen Chemo-

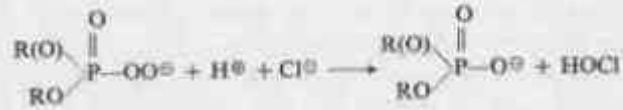
lumineszenzlichts bei quantitativen Bestimmungen ist mit Sekundärelektronenvervielfachern möglich.

Beachtenswert ist die Arbeit einer kanadischen Forschungsgruppe, die bei der Suche nach für die Schönemann-Reaktion geeigneten Redoxindikatoren auf einige Triarylmethanverbindungen stieß, die hohe Extinktionskoeffizienten und günstige Redoxpotentiale (−0,7 bis −1,0 V) besitzen [29].

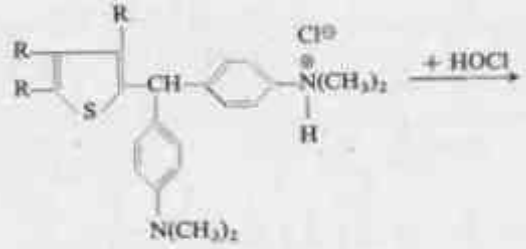


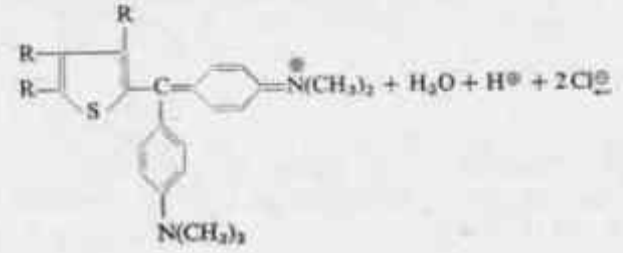
(28.7)

Die am besten geeignete Verbindung war mit $R = R_1 = CH_3$ und $R_2 = H$ das 4,4'-4,5-dimethyl-2-thenyliden-bis-N,N-dimethylanilin. Interessant an diesen Indikatoren ist die Tatsache, daß die Oxydation im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Ausführungen der Schönemann-Reaktion im sauren Milieu erfolgen muß und die Anwesenheit von Chloridionen notwendig ist. Es wird deshalb angenommen, daß der Indikator durch hypochlorige Säure oxydiert wird, die beim Ansäuern durch Reaktion des Peroxyphosphoryls mit dem Chloridion entsteht.



(28.8)





(28.9)

Es wird deshalb so gearbeitet, daß man das Phosphororganyl etwa 30 s mit einer alkalischen Peroxidlösung (pH 10,5) reagieren läßt und dann eine Lösung der Leukoverbindung des Indikators in verdünnter Schwefelsäure, die Natriumchlorid enthält, zusetzt. Bei einem pH-Wert von 1,6 bildet sich dann bis zu einer Grenzkonzentration von 0,1 µg Sarin/ml eine blaue Färbung, welche für die visuelle Erkennung besser geeignet ist als die bei der Verwendung von o-Dianisidin erhaltene gelborange Färbung. Tabun gibt negative Resultate, wahrscheinlich durch Reduktion der Peroxyphosphororganylionen durch die Zyanidionen in alkalischer Lösung.

Die Schönemann-Reaktion ist eine Gruppenreaktion. Neben den Phosphororganylen reagieren alle Verbindungen, die mit Wasserstoffperoxid Peroxidverbindungen geben. So zeigen Aldehyde, Säurehalogenide, Säureanhydride und Arylsulfonylhalogenide eine gleichartige Reaktion. Das kann zur Bestimmung dieser Substanzen, zum Beispiel der Azylcholinverbindungen oder des Diphosgens, und in ihrer Verwendung als Modellsubstanzen genutzt werden. So wird p-Chlorbenzolsulfonylfluorid als wenig toxische Standardsubstanz für das Aufstellen von Eichkurven verwendet, und Benzolsulfochlorid ist ein gutes Imitationsmittel für Sarin.
Andererseits muß aber auf den störenden Einfluß dieser Verbindungen, insbesondere der in Alkoholen und im Azeton enthaltenen Aldehyde, geachtet werden, der vor der Verwendung dieser Lösungsmittel zum Nachweis und zur Bestimmung der Phosphororganyle durch spezielle Reinigungsverfahren ausgeschaltet werden muß.
Störend wirken auch einige in Wasserproben unter Umständen vorliegende Kationen wie Kupfer, Eisen und Mangan, die durch Zusatz von Komplexbildnern wie Natriumhexametaphosphat maskiert werden müssen. Störungen durch stark oxydierend und reduzierend wirkende Entgiftungsmittel müssen durch entsprechende Vorbehandlung der Probe verhindert werden.

Anwendung findet die Schönemann-Reaktion in Indikatorröhrchen für Sarin, in den amerikanischen Nervengasdetektoren, in Kampfstoffanzeigern und in verschiedenen Nachweis- und Bestimmungsmethoden in tragbaren und fahrbaren Feldlaboratorien. Der Anwendungsbereich der Schönemann-Reaktion erstreckt sich auch auf den Nachweis und die Bestimmung insektizider Phosphorsäureester, u. a. Systox, DDVP, Dipterex, Diazinon, Phosphamid, Rogor und Dimethoate.

Wir beschränken uns auf die nachfolgende Beschreibung von zwei Nachweisverfahren, da natürlich auch die für die quantitative Bestimmung angegebenen Methoden (vgl. Abschn. 28.1.2.1.) für den Nachweis verwendet werden können.

Farbreaktion [23]

Reagenzien:

Lösung A (2,5%ige Lösung von Benzidin in Azeton)

Lösung B (0,25%ige Lösung von Natriumperborat in Wasser, Lösung muß täglich frisch bereitet werden!)

Arbeitsweise:

Einer Mischung von 0,5 ml Lösung A und 2 ml Lösung B werden 2 ml Probenlösung in i-Propanol oder Wasser zugegeben. Phosphororganische Kampfstoffe werden durch eine nach etwa 20 min ihr Maximum erreichende gelbe Färbung sichtbar.

Grenzkonzentration:

Die Grenzkonzentration liegt bei 1 bis 2 µg/ml. Die Empfindlichkeit kann erhöht werden, wenn die Färbung mit Benzol, Toluol oder Xylol ausgeschüttelt wird. Bei Verwendung alkoholischer Probenlösung muß vor dem Extrahieren des Farbstoffs mit wenig Wasser verdünnt werden. Es ist zweckmäßig, gleichzeitig mit der Probe einen Blindversuch mit den gleichen Reagenzmengen und i-Propanol oder Wasser anzusetzen und zu beobachten.

Tüpfelreaktion [332]

Reagenzien:

Lösung A (0,02 g o-Dianisidindihydrochlorid werden in 10 ml Methanol und 15 ml Wasser gelöst. Dazu werden 5 Tropfen 5 N Schwefelsäure und 4 ml 25%ige Wasserstoffperoxidlösung gegeben. Das Reagenz ist 12 Stunden stabil)
Lösung B (Kalium-Natrium-Karbonat, 3%ig in Wasser)

Arbeitsweise:

1 Tropfen der Lösung A wird in die Vertiefung einer Tüpfelplatte gegeben und mit 1 Tropfen Lösung B vermischt. Nach Zugabe eines Tropfens der Probenlösung zeigt eine rote Färbung das Vorliegen phosphororganischer Kampfstoffe vom Typ des Sarins an.
Die Tüpfelreaktion kann auch auf Filterpapier ausgeführt werden.

Grenzkonzentration:

Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,1 bis 0,5 µg.

Fluoreszenzreaktion [26]

Reagenzien:

Lösung A (Indol, 1%ig in Azeton)
Lösung B (Natriumperborat, 0,25%ig in Wasser)
Lösung C (Glyzerin, 1%ig in Wasser)

Arbeitsweise:

Eine Mischung von 2 ml Lösung A, 1 ml Lösung B, 3 ml Lösung C und 3 ml Azeton wird zu 1 ml Probenlösung gegeben und sofort im Licht einer UV-Lampe betrachtet. Eine blaugrüne Fluoreszenz zeigt die Anwesenheit von phosphororganischen Kampfstoffen in der Probenlösung an.

Grenzkonzentration:
Die Grenzkonzentration liegt bei 0,05 bis 0,1 µg/ml. Bei Konzentrationen über 1 µg/ml verfärbt sich die Lösung nach kurzer Zeit blaugrün.

Auf Grund ihrer Bedeutung für das Gelingen der Nachweise soll die spezielle Reinigung der für die Schönemann-Reaktion benötigten Lösungsmittel und Amine beschrieben werden:

Azeton
Azeton wird zur Oxydation der Aldehyde mit Kaliumpermanganat behandelt. Man setzt etwa 4 bis 5 g $KMnO_4$ auf 1 l zu und läßt einige Stunden am Rückfluß kochen. Danach wird filtriert und das Azeton unter Verwerfen der ersten 5% des Destillats bis auf 5% Rückstand destilliert.

Alkohole
Zur Beseitigung der Aldehyde wird der Alkohol, nach Zusatz von 1 g Benzidin oder o-Dianisidin auf 1 l, 1 h am Rückfluß gekocht und dann destilliert. Nach Zugabe von 1 g Oxalsäure wird nochmals destilliert. Alle verwendeten Lösungsmittel werden jeweils durch Ansetzen eines Blindversuchs, der keine Färbung zeigen darf, auf ihre Eignung für die Schönemann-Reaktion geprüft.

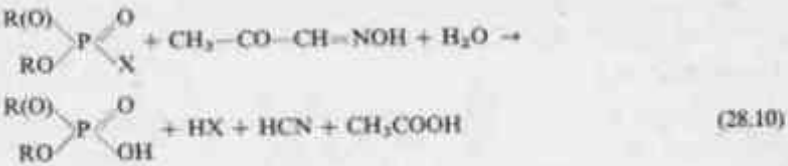
Amine [33]
50 g des rohen Amins (Benzidin, o-Tolidin oder o-Dianisidin) werden in einer Mischung von 35 ml 85%igem Hydrazinhydrat und 500 ml 95%igem Äthanol gelöst. Unter Rühren wird erhitzt. Dann gibt man 10 g pulverförmige Aktivkohle und 6 g Natriumbisulfit zu und erhitzt und rührt weitere 2 min. Die heiße Lösung wird filtriert und das Filtrat mit 1,5 l kaltem destilliertem Wasser versetzt. Das ausfallende weiße Amin wird abfiltriert, mit 100 ml Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet. Das Amin soll rein weiß erscheinen, sonst muß der Reinigungsprozeß wiederholt werden.

o-Dianisidindihydrochlorid [34]
Technische o-Dianisidinbase wird nach der obigen Vorschrift oder durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle gereinigt, bis die Substanz weiß ist. Man löst sie unter Eiskühlung bis zur Sättigung in Azeton und leitet unter ständiger Kühlung trockenes Chlorwasserstoffgas ein. Das ausfallende Hydrochlorid wird abfiltriert, mit kaltem Azeton gewaschen und getrocknet. Danach wird es zu Pulver gerieben und nochmals mit Azeton gewaschen. Die Substanz muß rein weiß erscheinen und in einer Flasche aus Braunglas oder im Dunkeln aufbewahrt werden.

28.1.1.2. Reaktion mit Oximen

Bei Arbeiten über die Reaktion zwischen verschiedenen Oximen und Phosphororganoverbindungen, die bei der Suche nach geeigneten Entgiftungs- und Gegenmitteln in den USA und England durchgeführt wurden, fand man auch einige analytisch verwertbare Umsetzungen. Saville [35] stellte fest, daß Monoisonitrosoazeton durch nukleophilen Angriff auf das Phosphoratom bestimmte phosphororganische Verbindungen

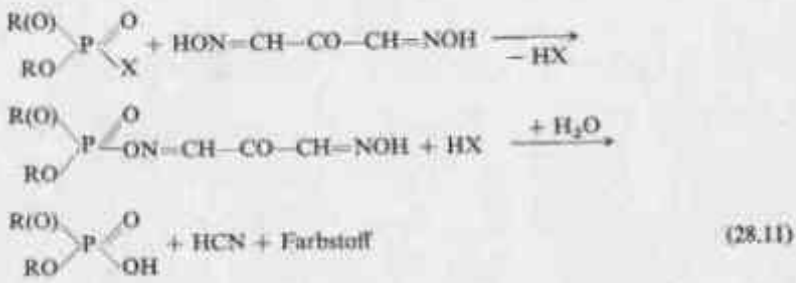
schnell und vollständig hydrolysiert und selbst zu Zyanwasserstoff- und Karboxylsäure abgebaut wird.



(28.10)

Gleichartig reagieren auch andere azylierende Verbindungen wie Säurehalogenide. Durch Umsetzung der gebildeten Zyanwasserstoffsäure mit Chloramin-T zu Chlorzyan und dessen Farbreaktion mit Pyridin-Pyrazolon [36] können Phosphororganyle kolorimetrisch bestimmt werden.

Von Sass, Fischer und ihren Mitarbeitern [37, 38] wurde gefunden, daß bei der Reaktion von Phosphororganylen mit Diisonitrosoazeton ein rotvioletter Polymethinfarbstoff von bisher nicht geklärter Struktur gebildet wird.



(28.11)

Der optimale pH-Wert für diese Reaktion liegt bei 8,3 bis 8,6; in diesem Bereich wird das Maximum der Färbung bei Sarin innerhalb 7 min erreicht. Bei Verwendung der monobasischen Salze des Diisonitrosoazetons (Natriumsalze oder Monoaminsalze von Dibutylamin oder Guanidin) erübrigt sich der Zusatz einer Pufferlösung zur Einstellung des erwünschten pH-Wertes. Der Vorteil dieses Reagens liegt in der leichten Handhabung und der vielseitigen Anwendungsmöglichkeit. So können die Monoaminsalze oder die mehrbasischen Natriumsalze, zu Tabletten gepreßt oder in Gelatinekapseln gefüllt, zum Nachweis von phosphororganischen Verbindungen im Wasser verwendet werden. Vom Pentanatriumsalz können Nachweisstifte für den Nachweis in der Luft angefertigt werden. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Ausmessen der Färbung im Kolorimeter bei 486 nm oder 580 nm.

Nachweis mit Diisonitrosoazeton [37]

Reagenzien:
Diisonitrosoazetonlösung, 0,4%ig in Wasser; Pufferlösung vom pH 8,4 (zu 500 ml 0,1molarer Borsäure werden etwa 17 ml 0,5molare Natronlauge gegeben, oder es wird eine frisch bereitete 2%ige Natriumbikarbonatlösung verwendet).

Arbeitsweise:

Zu 1 ml wäßriger oder alkoholischer Probenlösung gibt man 1 ml Diisonitrosoazetonlösung und 3 ml Pufferlösung. Phosphororganische Kampfstoffe werden durch eine rotorange bis rotviolette Färbung angezeigt.

Grenzkonzentration:

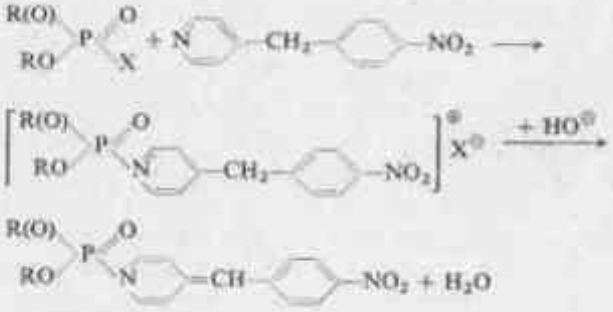
Sarin, Soman, Tabun und DFP werden bis zu einer Grenzkonzentration von 0,25 bis 1 µg/ml nachgewiesen.

Störungen:

Methylphosphoryldichlorid, Phosphoroxychlorid und ähnliche Verbindungen, azylierende Verbindungen, wie Essigsäureanhydrid sowie Benzolsulfochlorid und Benzoylchlorid, geben bei entsprechenden Bedingungen gleichartige Färbungen. Bei Feldnachweisen werden diese Substanzen nicht stören, doch ist bei Wasserproben auf die Abwesenheit von Kationen (Eisen [II], Kupfer) und freier Halogene zu achten, die notfalls maskiert oder beseitigt werden müssen.

28.1.1.3. Reaktion mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin (p-NBP)

Dieses Reagens reagiert sehr allgemein mit alkylierenden Verbindungen, darunter auch vielen Kampfstoffen und mit phosphorylierenden Verbindungen [39]. Nach einer Reaktion, deren Ablauf wie folgt angenommen wird, bildet p-NBP mit einigen phosphororganischen Kampfstoffen wie Sarin, Soman und Tabun eine blaue Färbung, deren Absorptionsmaximum bei 625 nm liegt [40].

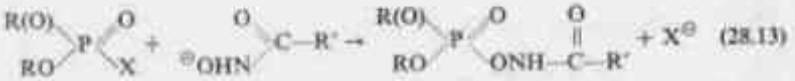


(28.12)

Trotz seiner Nachteile, die in der geringen Spezifität und der bei den phosphorhaltigen Kampfstoffen geringen Empfindlichkeit (25 bis 75 µg/ml) liegen, ist dieses Nachweisverfahren in der Feldanalyse als Vorprobe für die Anwesenheit von Giftstoffen von Bedeutung. Die Ausführung des Nachweises erfolgt in Anlehnung an die bei der Bestimmung der Stickstoffyperite (vgl. Abschn. 28.3.2.2.) beschriebenen Methoden.

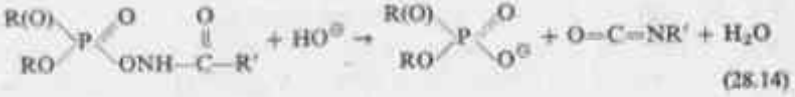
28.1.1.4. Reaktion mit Hydroxamsäuren

Bei dieser im schwach alkalischen Medium ablaufenden Reaktion findet zunächst nach Polarisierung der P—O-Bindung eine nukleophile Substitutionsreaktion des Hydroxamsäureanions statt.



(28.13)

Dieses unstabile Phosphorylierungsprodukt zersetzt sich unter LOSSEN-Umlagerung [41] zu Isozyanat, das mit weiterem Hydroxamsäureion zum entsprechenden Karbamylhydroxamat reagiert.

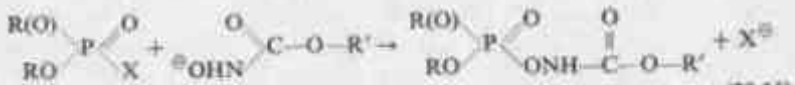


(28.14)

(28.15)

Die Reaktion mit Benzhydroxamsäure ergibt Phenylkarbamylbenzhydroxamat, das thermisch zu Anilin zersetzt werden kann. Im sauren Medium wird durch Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd ein Azomethinfarbstoff erhalten, so daß durch diesen Reaktionsablauf zum Beispiel Sarin bis zu einer Grenzkonzentration von 0,04 mg/ml nachgewiesen werden kann [42].

Werden die Phosphororganyle bei pH 8 mit N-Hydroxy-arylkarbamaten umgesetzt, so bilden sich stabile Phosphorylierungsprodukte [43], die sich durch Ansäuern des Reaktionsgemisches fällen lassen und zur Identifizierung der phosphororganischen Verbindung benutzt werden können.



(28.16)

Die Darstellung dieser Derivate kann in wäßrigem Medium oder, bei leicht hydrolisierenden Verbindungen, in Pyridin erfolgen. Zu einer Lösung von 1 g N-Hydroxyphenylkarbamat (0,0065 mol) in 50 ml Wasser werden 0,045 mol der Phosphororganylverbindungen gegeben. Der pH-Wert wird durch entsprechende Zugabe 0,2normaler Natronlauge auf 8 gehalten. Wenn keine Säurebildung mehr festgestellt wird, säuert man mit Salzsäure an (pH 3) und filtriert den weißen Niederschlag ab. Nach Trocknen und Umkristallisieren wird der Schmelzpunkt bestimmt. Bei leichter wasserlöslichen Phosphorylierungsprodukten wird nach dem Ansäuern mit Chloroform extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Ein-

engen durch Zugabe von Ligroin (Kp. 60 bis 80 °C) gefällt. Die Schmelzpunkte der Phosphorylierungsprodukte einiger phosphororganischer Giftstoffe sind:

Sarin	137 bis 139 °C	umkristallisiert aus Methylenchlorid/Ligroin
DFP	122 bis 124 °C	umkristallisiert aus Chloroform/Ligroin
TEPP	65 bis 66 °C	umkristallisiert aus Chloroform/Petroläther

28.1.1.5. Nachweis von VX

Für den speziellen Nachweis phosphororganischer Kampfstoffe vom Typ V bestehen neben der Anwendung allgemeiner Nachweise zwei Möglichkeiten:

a) Nachweis des Thiolschwefels, meist nach hydrolytischer Spaltung des Moleküls;
b) Nachweis des tertiären Stickstoffs in der S-Diisopropylaminoäthyl-Gruppe mit Dragendorffs Reagens.

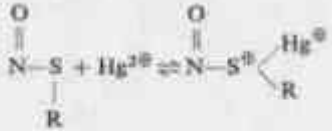
Für den empfindlichen Nachweis des Thiolschwefels sind besonders die im folgenden beschriebenen zwei Nachweise brauchbar. Der erste Nachweis ist eine Modifikation einer von SAVILLE [51] beschriebenen kolorimetrischen Mikrobestimmung für Thiole. Die Bildung des farbigen Produkts erfolgt nach einem recht interessanten Reaktionsmechanismus, dessen erste Stufe die schon länger bekannte Umsetzung des Thiols mit salpetriger Säure zu Nitrosylmerkaptid ist.

$$R{-}SH + HONO \rightarrow R{-}S{-}NO + H_2O \tag{28.17}$$

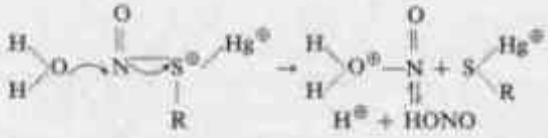
Die überschüssige salpetrige Säure wird durch Amidosulfosäure zerstört, in deren Gegenwart die Nitrosylmerkaptide ziemlich beständig sind.

$$HONO + NH_4SO_3NH_2 \rightarrow NH_4HSO_4 + N_2 + H_2O \tag{28.18}$$

Danach wird das Nitrosylmerkaptid durch Quecksilber(II)-salz hydrolysiert. Diese schnelle Hydrolyse läßt sich durch die Bildung eines Komplexes erklären, wodurch die N—S-Bindung gegen den nukleophilen Angriff der Wassermoleküle empfindlich wird und aufspaltet.



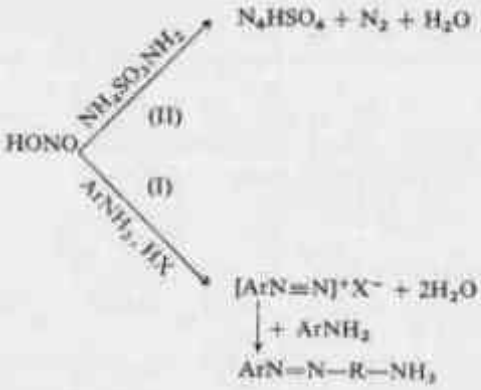
(28.19)



(28.20)

Die dabei freigesetzte salpetrige Säure diazotiert Sulfanilamid (I); das Diazoniumsalz wird mit α-Naphthylamin oder einem anderen aromatischen Amin zu einem Azofarbstoff gekuppelt. Die konkurrierende Reaktion der salpetrigen Säure mit der im

Reaktionsgemisch anwesenden Amidosulfosäure (II) verläuft wesentlich langsamer und stört die Farbbildung nicht.



(28.21)

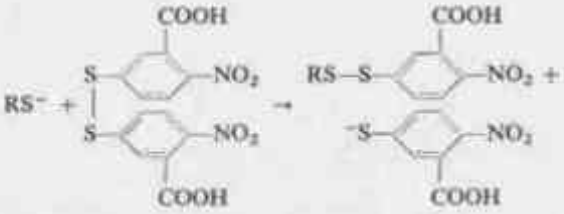
Reagenzien:

Lösung I: Natriumnitrit, 0,03%ig in Wasser
Lösung II: Amidosulfosäure, 2%ig in Wasser
Lösung III: Mischung von
1 Vol.-Teil 2%ige wäßrige Quecksilber(II)-chloridlösung
4 Vol.-Teilen 3%iger Sulfanilamidlösung in 2%iger Salzsäure
5 Vol.-Teilen 0,1%iger Lösung von Naphthyläthylendiamindihydrochlorid in 2%iger Salzsäure.

Arbeitsweise:

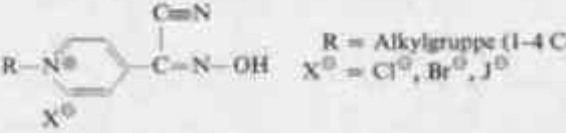
5 ml der wäßrigen Probenlösung werden mit 0,5 ml 5normaler Natronlauge in einem Schliffreagenzglas 5 min im Wasserbad bei 80 °C erhitzt. Danach gibt man 1 ml 5normale Schwefelsäure zu, kühlt schnell ab und versetzt mit 1 ml Lösung I. Das Benetzen des Schliffes mit der Lösung ist möglichst zu vermeiden. Nach 1 min gibt man 1 ml Lösung II zu und stellt das Reagenzglas nach Aufsetzen des Stopfens und kräftigem Schütteln für 2 min ins Wasserbad. Nach dem Herausnehmen wird abermals kräftig geschüttelt und der Stopfen gelüftet und gedreht, so daß die heiße Lösung die Schliffläche an Glas und Stopfen gründlich benetzt. Danach wird abgekühlt und mit 2 ml Lösung III versetzt. Eine nach einigen Minuten sichtbare rotviolette Färbung zeigt Thiolphosphorsäureester bis zu einer Grenzkonzentration von etwa 0,1 µg/ml an. Bei gleicher Arbeitsweise kann die quantitative Bestimmung erfolgen, indem die erhaltene Färbung nach 5 Minuten im Spektralphotometer bei 535 nm gemessen und an Hand einer zuvor aufgenommenen Eichkurve ausgewertet wird. Zum Nachweis in alkoholischen Probelösungen werden 4 ml der Probe mit 1 ml Wasser und 0,5 ml 5normaler Natronlauge versetzt und 15 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Danach sind 4 ml Wasser und 1 ml 5normale Schwefelsäure zuzusetzen, und nach Abkühlung ist, wie bei wäßrigen Probenlösungen beschrieben, weiterzuarbeiten.

Von geringerer Empfindlichkeit, doch sehr einfach in der Ausführung ist der Thiolnachweis mit der für den histochemischen Nachweis von SH-Gruppen verwendeten 5,5'-Dithio-bis-(2-nitrobenzoesäure) [52]. Dieses wasserlösliche Reagens (Ellmanns Reagenz) reagiert mit Thiolen beim pH 8 unter Bildung von gemischten Disulfiden und Freisetzung des im alkalischen Medium intensiv gelb gefärbten Anions der 5-Thio-2-nitrobenzoesäure.



(28.22)

In gleicher Weise reagiert Bis-(p-Nitrophenyl)-disulfid [53], doch ist dann wegen der geringen Wasserlöslichkeit dieser Verbindung in azetonisch-wäßriger Lösung zu arbeiten.
Weitere Farbnachweise des hydrolytisch abgespaltenen Thiols sind mit Nitroprussidnatrium, Phosphor-18-Wolframsäure, 2,6-Dichlorphenol-Indophenol und Triphenyltetrazoliumchlorid möglich.
Der Nachweis des tertiären Aminostickstoffs kann mit Dragendorff-Reagens oder mit Phosphorwolframsäure erfolgen.
Eine spezifische Farbreaktion mit phosphororganischen Kampfstoffen vom Typ des VX geben Oxime mit der folgenden allgemeinen Formel [328]:



(28.23)

Bei Kontakt mit V-Kampfstoffen zeigen diese Oxime einen Farbwechsel von Orange nach Blau, gefolgt von einer roten Fluoreszenz im UV-Licht. Die auch gegenüber Lichteinwirkung stabilen Verbindungen sollen speziell für die Verwendung in Nachweisstiften, Spürpulvern und Nachweissprays geeignet sein.

Azetatgedeckte Mischpolymerisate von Chloral und Dichlorazetaldehyd werden durch verschiedene aminostickstoffhaltige Verbindungen, darunter die V-Kampfstoffe, zersetzt [329]. Diese Zersetzung wird durch Auflösen des Farbstoffes Pinazyanol im gebildeten Chlorazetaldehyd sichtbar gemacht. Das Nachweissystem ist insbesondere für Indikatorröhrchen geeignet.

28.1.1.6. Qualitative Unterscheidung der phosphororganischen Kampfstoffe

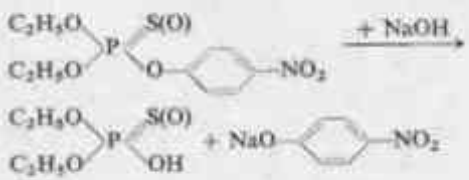
Die Unterscheidung der phosphororganischen Kampfstoffe ist mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Nachweisverfahren und des Nachweises bestimmter funktio-

neller Gruppen und Elemente möglich. Die nachfolgende Übersicht soll die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse erleichtern.
Zuvor wird das Vorliegen eines phosphororganischen Kampfstoffs durch den enzymatischen Nachweis oder mit einem allgemeinen chemischen Nachweisverfahren, zum Beispiel der Schönemann-Reaktion, festgestellt.

Es liegt vor:	Bei positivem Nachweis auf:
1. DFP	a) Fluorid, nach Zersetzung mit Natriumäthylat
	b) Phosphat, nach Zersetzung mit starker Natronlauge
	c) O-Isopropylgruppe, mit p-Dimethylaminobenzaldehyd-Schwefelsäure
2. Tabun	a) Zyanid, nach Zersetzung mit Natronlauge
	b) Dimethylaminogruppe, mit Dragendorff-Reagens
3. Sarin	a) Fluorid, nach Zersetzung mit Natriumäthylat
	b) O-Isopropylgruppe, mit p-Dimethylaminobenzaldehyd-Schwefelsäure
4. Soman	a) Fluorid, nach Zersetzung mit Natriumäthylat
	b) O-Dimethylbutylgruppe, mit Vanillin-Schwefelsäure
5. VX	a) Dialkylaminogruppe mit Dragendorff-Reagens
	b) Thiolschwefel als Nitrosylmerkaptid nach alkalischer Spaltung
	c) O-Alkylgruppe

28.1.1.7. Nachweis von Paraoxon

Die im folgenden beschriebenen Nachweisverfahren sind in gleicher Weise für den Nachweis der analogen Thionoverbindung, des Parathions, geeignet. Die einfachste Form des Nachweises beruht auf der Beschleunigung der Hydrolyse dieser Verbindungen durch Alkali.

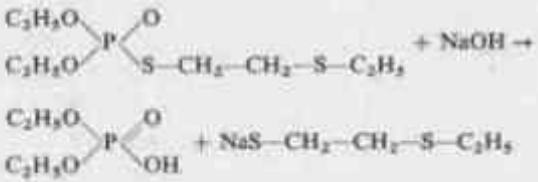


(28.24)

Die intensiv gelbe Farbe des Natriumsalzes des p-Nitrophenols gilt dann als Nachweisfärbung. Der Nachweis wird ausgeführt, indem 5 ml der wäßrigen oder alkoholischen Probenlösung mit 0,5 ml 20%iger Lauge versetzt und einige Zeit im siedenden Wasserbad, eventuell am Rückfluß, erwärmt werden. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit des Nachweises kann Millons-Reagens zugesetzt werden. Noch 2 bis 3 µg Parathion sind durch eine himbeerrote Färbung sichtbar [45].
Die Insektizide Parathion, Paraoxon, Chlorthion und EPN geben mit Diphenylamin in schwefelsaurer Lösung eine intensive Blaufärbung. Der Reaktionsmechanismus entspricht dem bekannten Nitratnachweis.

28.1.1.8. Nachweis von Isosystox

Eine Möglichkeit zum Nachweis von Isosystox beruht auf der Fähigkeit des Thioätherschwefels, mit Edelmetallsalzen, speziell mit Goldchlorid, Additionsverbindungen zu bilden. Diese Addukte sind nur schwach gefärbt, werden aber durch Chloramin oder Arylantidiazotate zu stark gefärbten Reaktionsprodukten «entwickelt». Von dieser Möglichkeit, die auch für Schwefelyperit gilt, wird bei dem bekannten Systox-Nachweisröhrchen der Fa. Dräger Gebrauch gemacht. Eine einfache Ausführung dieses Nachweises in Form einer Tüpfelprobe wird beim Schwefelyperit beschrieben. Analog zum Schwefelyperit gibt Isosystox, wenn es erst in alkalischer Lösung erhitzt, dann angesäuert wird, mit dem Reagens nach MAYER (HgJ_2—KJ) eine Trübung, die bis zu einer Grenzkonzentration von 0,02 mg/ml sichtbar ist. Weitere empfindliche Nachweise sind möglich, wenn Isosystox durch Erwärmen mit Alkalien hydrolysiert wird und Farbreaktionen auf das gebildete Merkaptan ausgeführt werden.



(28.25)

Zum Beispiel kann der Nachweis auf folgende Weise erfolgen:
3 ml der Probenlösung werden mit 0,5 ml 10%iger Natronlauge versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 3 Tropfen einer 10%igen Nitroprussidnatriumlösung zugegeben. Eine rotviolette Färbung, die noch bei einer Grenzkonzentration von 0,1 mg/ml erkennbar ist, zeigt Isosystox an.

28.1.2. Quantitative Bestimmung

28.1.2.1. Schönemann-Reaktion

Bei der quantitativen Bestimmung der phosphororganischen Kampfstoffe mit Hilfe der Schönemann-Reaktion, deren Theorie im Abschn. 28.1.1.1. ausführlich beschrieben wurde, sind verschiedene Modifikationen möglich. Einige davon, bei denen unterschiedliche Reagenzien benutzt werden, sollen näher beschrieben werden.

Kolorimetrische Methoden
a) Mit o-Dianisidin [44]

Reagenzien:

Pufferlösung, pH 11,5 (16 g Kaliumdihydrogenphosphat und 9 g Kaliumhydroxid werden in 1000 ml destilliertem und kohlendioxidfreiem Wasser gelöst, diese Lösung wird mit 1:1 gereinigtem Azeton gemischt und mit verdünnter Kalilauge auf pH 11,5 eingestellt)

o-Dianisidindihydrochlorid, 1,3%ig in Wasser (die Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren und wöchentlich frisch zu bereiten!)
Wasserstoffperoxid, 1%ige Lösung.

Arbeitsweise:

Es wird ein gemischtes Reagens aus 23 Teilen der Pufferlösung, 1 Teil o-Dianisidindihydrochloridlösung und 1 Teil Wasserstoffperoxid bereitet. Diese Mischung ist für die Bestimmung von Sarin und Soman geeignet; wenn DFP oder Tetraäthylpyrophosphat bestimmt werden sollen, werden 3 Teile der Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Das gemischte Reagens kann bis zu 30 min aufbewahrt werden.
Vor der Bestimmung wird eine Eichkurve aufgenommen. Dazu wird eine Standardlösung des phosphorhaltigen Kampfstoffs in Isopropanol hergestellt. Bis maximal 2 ml dieser Standardlösung werden verwendet. Die Verdünnungsreihe ist so zu wählen, daß bei Sarin in diesen 2 ml, oder aliquoten Teilen, 0 bis 300 µg Sarin enthalten sind. Aliquote Teile werden jeweils aus einer Mikrobürette mit Isopropanol auf 2 ml ergänzt, so daß stets die gleiche Menge des Alkohols im Reaktionsgemisch enthalten ist.
Man gibt 20 ml der Reagenzmischung in ein 25-ml-Maßkölbchen und fügt tropfenweise unter ständigem Mischen innerhalb 60 bis 90 s die Standardlösung des Kampfstoffs zu. Danach wird, wenn notwendig, mit Isopropanol ergänzt und mit weiterer Reagenzmischung auf 25 ml aufgefüllt. Bei Zimmertemperatur kann die Färbung bei Sarin und Soman nach 10 min, bei DFP nach 30 und Tetraäthylpyrophosphat nach 20 min im Kolorimeter mit einem Filter, dessen Schwerpunkt bei 450 nm liegt, gemessen werden. Als Vergleichslösung dient ein Blindversuch, bei dem an Stelle der Standardlösung 2 ml Isopropanol zugegeben wurden. Die für die verschiedenen Konzentrationen ermittelten Extinktionen trägt man in eine Eichkurve ein. Die eigentliche Bestimmung wird dann nach dem gleichen Verfahren durchgeführt und nach der Eichkurve ausgewertet.
Für die Anwendung auf Aminoalkylthiolphosphorverbindungen ist eine Abänderung der Methode notwendig. Eine befriedigende Empfindlichkeit wird erreicht, wenn entweder die Wasserstoffperoxidkonzentration erhöht und die Zeit bis zum Ausmessen der Färbung verlängert wird oder das Reaktionsgemisch unter reproduzierbaren Bedingungen kurze Zeit erwärmt wird. Besondere Beachtung ist natürlich dabei den Blindversuchen zu widmen. Für die Bestimmung der quaternären Verbindungen ist die Schönemann-Reaktion nicht anwendbar.
Die Methode kann mit geringen Änderungen den verschiedenen Aufgabenstellungen, wie der Bestimmung phosphororganischer Kampfstoffe in Wasser oder in der Luft (nach Absorption in einem geeigneten Lösungsmittel), angepaßt werden. Wichtig ist, daß die Anfertigung der Eichkurve jeweils mit einer Standardlösung erfolgt, welche die gleiche Zusammensetzung wie die Probenlösung hat. Der Anteil der Proben- oder der Standardlösung am Reaktionsgemisch kann auch auf maximal 50% (12,5 ml) erhöht werden, jedoch verlängert sich dann die Zeit bis zum Erreichen des Farbmaximums, und sie muß vorher ermittelt werden.

b) Mit o-Tolidin [46]

Reagenzien:
Pufferlösung, pH 8,7 (1000 ml 0,1molare Kaliumdihydrogenphosphatlösung, 100 ml 1molare Natronlauge und 1000 ml Wasser werden gemischt und mit 1molarer Natronlauge auf einen pH-Wert von 8,7 eingestellt, danach wird mit Wasser auf 2 l verdünnt)
O-Tolidinhydrochlorid, 1%ig in Wasser
Natriumperborat, 1,25%ig in Wasser (muß täglich frisch bereitet werden!)

Arbeitsweise:
Zu einem unmittelbar vor Gebrauch hergestellten gemischten Reagens aus 40 ml gereinigtem Azeton, 4 ml Pufferlösung, 2 ml o-Tolidinhydrochloridlösung und 3 ml Natriumperboratlösung werden 10 ml der wäßrigen Probenlösung gegeben. Nach 20 min wird die Färbung bei 420 nm kolorimetriert. Zur Auswertung wird eine vorher aufgestellte Eichkurve benutzt.

Fluorometrische Methode [47]

Reagenzien:
Lösung I (in einer Mischung von 1000 ml Wasser, 100 ml Azeton und 100 ml Isopropanol werden 2 g Indol, 3,57 g Natriumbikarbonat und 0,43 g Natriumkarbonat gelöst)
Lösung II (3,5 ml 13,3%iges Wasserstoffperoxid werden zu einer Mischung von 1000 ml Wasser und 250 ml Isopropanol gegeben)

Arbeitsweise:
Zu 24 ml einer Mischung von Lösung I und II (1:1), deren pH-Wert bei 10,6 liegen soll, wird 1 ml Probenlösung in Isopropanol gegeben und sofort im Fluoreszenzphotometer das Maximum der Fluoreszenz ermittelt. Die Anregung erfolgt mit UV-Licht im Bereich von 350 bis 400 nm, das Maximum des blaugrünen fluoreszierten Lichtes liegt bei 500 nm. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve.

28.1.2.2. Maßanalytische Bestimmung von fluorphosphororganischen Verbindungen (hydrolytische Methode)

Dieses Bestimmungsverfahren [48] ist als einfach zu handhabende Makromethode für die Kontrolle der Reinheit der genannten Phosphorverbindungen anwendbar. Es beruht auf der Differenz der Hydrolysengeschwindigkeit dieser Verbindungen gegenüber der der Verunreinigungen wie Phosphorylchloriden und Difluoriden. Um zwischen Sarin und dem als Verunreinigung möglichen, entsprechenden Pyroester, der ähnliche Hydrolyseeigenschaften hat, zu unterscheiden, kann das Gemisch auf eine wassergesättigte Silikagelsäure gegeben werden. Der Pyroester wird zurückgehalten, während das Sarin mit Isopropyläther eluiert und anschließend titriert werden kann.
Der Gehalt an Pyroester ergibt sich dann aus der Differenz zu einer vorher durchgeführten Gesamtbestimmung, oder der Pyroester kann in wäßrigem Eluat gesondert bestimmt werden. Die Zeit für die alkalische Hydrolyse nach Zugabe der Natronlauge muß auf 10 min gegenüber 2 bis 5 min bei der Sarinbestimmung verlängert werden.

Eine weitere vereinfachte Möglichkeit zur Trennung des Sarins vom Pyroester ist die reproduzierbare Verteilung (80 : 20) zwischen einem organischen Lösungsmittel (Isopropyläther) und einer wäßrigen 3,6%igen Natriumchloridlösung. Diese Trennung ist weniger genau als die Säulentrennung.

Arbeitsweise:

Ein 0,13 bis 0,18 g entsprechendes Volumen der Phosphorverbindung wird mit einer Mikrokolbenpipette in einen vorher gewogenen Erlenmeyer-Kolben gegeben und die genaue Einwaage durch Rückwägung bestimmt. Dazu gibt man 15 ml Wasser und 4 bis 5 Tropfen eines Mischindikators, der aus einer Lösung von 0,05% Methylrot und 0,1% Thymolphthalein in Methanol besteht. Exakter, wenn auch umständlicher, ist die Einwaage des Kampfstoffs in eine Glasampulle, die dann in den mit Wasser und Indikator beschickten Erlenmeyer-Kolben gelegt und mit einem Glasstab zerdrückt wird. Nach dem Auflösen der Phosphorverbindung wird sofort mit 0,1normaler Natronlauge bis zum Farbumschlag von Rot nach Gelb titriert. Der Verbrauch an Natronlauge wird notiert, er zeigt die Menge an freier Säure und die Mengen der Säure aus den schnell hydrolysierenden Verunreinigungen an. Sofort danach wird weitere Natronlauge (etwa 2 ml je 0,01 g der Einwaage) bis zur Blaufärbung der Lösung zugegeben. Diese Laugenmenge wird ebenfalls notiert. Nach Ablauf von 2, maximal 5 min wird mit 0,1normaler Salzsäure bis zum Farbumschlag des Methylrots von Gelb nach Gelbrosa zurücktitriert. Der Gehalt an Sarin berechnet sich dann aus:

$$\% \text{ Sarin} = \frac{7{,}005 \cdot (a \cdot F_{NaOH} - b \cdot F_{HCl}) \cdot 100}{\text{Einwaage [mg]}};$$

a – zweiter Verbrauch an 0,1n NaOH [ml]
b – Verbrauch an 0,1n HCl [ml]

Phosphorverbindungen mit geringerer Wasserlöslichkeit, wie Soman, werden in Äthanol gelöst. Danach wird mit Wasser so weit verdünnt, daß der Alkoholgehalt unter 20 Vol.-% bleibt. Ein höherer Alkoholgehalt würde die Hydrolysegeschwindigkeit der Fluorphosphonate herabsetzen.

28.1.2.3. Maßanalytische Bestimmung von fluorphosphororganischen Verbindungen (Peroxidmethode)

Mit dieser Methode [50] ist die Bestimmung geringerer Mengen an Fluorphosphonaten mit dem hydrolytischen Verfahren möglich. Die Grundlage der Methode ist die Reaktion dieser Phosphorverbindungen mit alkalischer Wasserstoffperoxidlösung und die jodometrische Bestimmung des überschüssigen Peroxids.

$$H_2O_2 + 2\,HJ \rightarrow J_2 + 2\,H_2O \qquad (28.26)$$

Reagenzien:

Peroxidpufferlösung, pH 10 (8,5 bis 9 g Natriumpyrophosphatperoxid, $Na_4P_2O_7 \cdot 2\,H_2O_2$, und 5,68 g Borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$, werden in 500 ml Wasser gelöst, mit 10%iger Natronlauge [etwa 12 ml] wird auf pH 10 eingestellt und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt)

Arbeitsweise:
0,18 bis 0,24 g des Giftstoffs werden in einen 100-ml-Maßkolben eingewogen, indem der Giftstoff entweder einpipettiert und die Menge durch Wägung des Kolbens bestimmt wird oder eine Glasampulle verwendet wird, die in dem vorher mit etwa 20 ml 50%igem Isopropanol beschickten Maßkolben mittels eines Glasstabs zerstört wird. Mit 50%igem Isopropanol wird bis zur Marke aufgefüllt. In zwei 500-ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen, von denen einer für den Blindversuch bestimmt ist, gibt man je 50 ml der gepufferten Peroxidlösung. In den einen Kolben pipettiert man unter ständigem Schütteln (wichtig!) 20 ml der Probenlösung, in den anderen Kolben gibt man 20 ml 50%iges Isopropanol und läßt beide Kolben unter gelegentlichem Schütteln 2 bis 4 min stehen. Dann gibt man zu beiden Lösungen je 30 ml Wasser, 10 ml 1Snormale Schwefelsäure und 3 g Kaliumjodid in dieser Reihenfolge zu, vermischt und läßt 10 min im Dunkeln stehen. Danach wird das ausgeschiedene Jod mit 0,1normaler Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Kurz vor dem Verschwinden der gelben Jodfarbe wird etwas Stärkelösung als Indikator zugesetzt und bis zur Entfärbung titriert. 1 ml der verbrauchten 0,1normalen Thiosulfatlösung entspricht 1/4000 mol des Flourphosphonats. So berechnet sich der Saringehalt der Probe aus:

$$\%\ \text{Sarin} = \frac{3{,}502 \cdot (a - b) \cdot F_{Na_2S_2O_3} \cdot 5 \cdot 100}{\text{Einwaage [mg]}};$$

a = ml Verbrauch an 0,1n $Na_2S_2O_3$ für den Blindversuch
b = ml Verbrauch an 0,1n $Na_2S_2O_3$ für die Probe

Phosphorylchloride und Difluotide stören die Bestimmung nicht, da sie in der wäßrig-alkoholischen Probelösung bereits vor der Zugabe des Peroxids hydrolysieren. Die mit dieser Methode erhaltenen Werte haben eine Genauigkeit innerhalb 1%. Eine spezielle Bestimmung von Phosphorylchloriden kann nach vorheriger Umsetzung mit Fluorwasserstoffsäure zu den entsprechenden Phosphorylfluoriden mit obiger Methode ausgeführt werden.

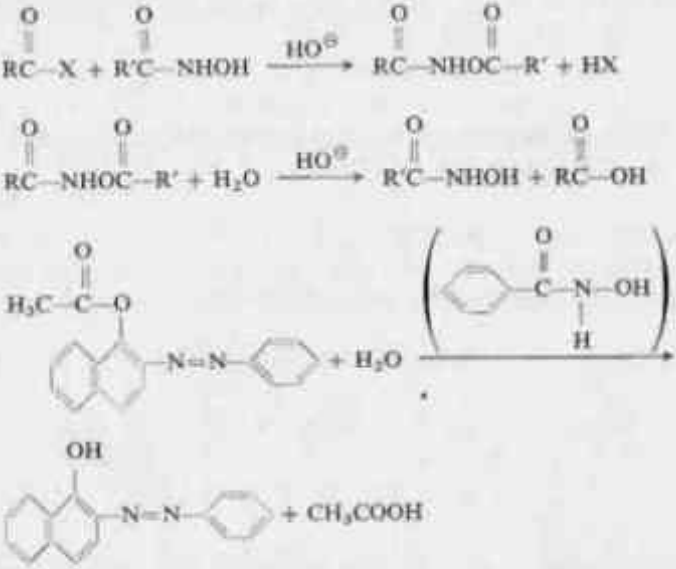
28.1.2.4. Kolorimetrische Schnellbestimmung mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin (p-NBP) [50]

Reagenzien:
4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin, 2%ig in Azeton; Zyklohexylamin, 2%ig in Azeton (das benötigte Azeton wird durch einstündiges Kochen mit 1 g $KMnO_4$ je Liter und nachfolgende Destillation gereinigt)

Arbeitsweise:
0,05 ml der Lösung des Giftstoffs in Azeton werden mit 0,2 ml p-NBP-Lösung und 0,2 ml Zyklohexylaminlösung versetzt und 3 min im Ölbad am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit doppelt destilliertem Äthylazetat auf 3 ml aufgefüllt und nach 10 min bei 520 nm gegen einen Blindversuch kolorimetriert. Die Auswertung erfolgt mit einer Eichkurve, die mit 2 bis 15 µg der Phosphorverbindung aufgenommen wurde.

28.1.2.5. Kolorimetrische Bestimmung mit Hydroxamsäure

Ein sehr interessantes Nachweis- und Bestimmungsverfahren für Phosphorsäureester [111] beruht auf der Eigenschaft der Hydroxamsäureionen, die Hydrolyse bestimmter azylierender Verbindungen zu katalysieren.



(28.27)

(28.28)

(28.29)

Bei diesem Verfahren läßt man den Phosphorsäureester bei pH 9 mit einem Überschuß an Hydroxamsäure reagieren (siehe 28.1.1.4.). Die nichtverbrauchte Hydroxamsäure katalysiert danach die Hydrolyse von gelbem 2-Azobenzol-1-naphthylazetat, wobei rotes 2-Azobenzol-1-naphthol gebildet wird. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wird die Hydrolyse durch Zugabe von Säure gestoppt. Die Farbintensität des Hydrolyseproduktes ist ein Maß für die ursprüngliche Phosphorsäureestermenge. Die Analogie zu den im Kapitel 29. beschriebenen enzymatischen Verfahren, die auf der Hemmung der Cholinesterase beruhen, ist offensichtlich, doch besitzt das chemische Verfahren eine bedeutend geringere Empfindlichkeit.

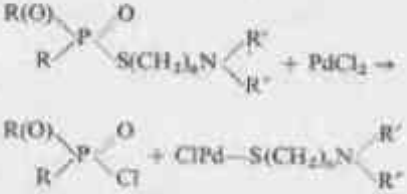
Die optimalen Bedingungen sind für jeden Phosphorsäureester verschieden, da sie von der Reaktionsgeschwindigkeit des Esters mit dem Hydroxamsäureion und dem Hydroxidion abhängig sind. Für Sarin gilt die folgende Arbeitsvorschrift:

Reagenzien:
$2 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung von Hexanhydroxamsäure in Wasser
Puffer (0,001 molare Lösung von Natriumtetraborat mit 0,05 normaler Salzsäure auf pH 9 eingestellt)
$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung von 2-Azobenzol-1-naphthylazetat in Azeton
0,05 normale Salzsäure

Arbeitsweise:
4 ml der wäßrigen Probenlösung werden mit 1 ml Hydroxamsäurelösung und 1 ml Puffer versetzt und 10 min bei 25 °C stehen gelassen. Danach gibt man 4 ml der Substratlösung zu, vermischt und versetzt nach weiteren 5 Minuten mit 0,5 ml Salzsäure. Nach 2 Minuten wird die Extinktion im Spektralphotometer bei 540 nm bestimmt. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. Die geringste bestimmbare Sarinkonzentration liegt bei 0,5 µg/ml.

28.1.2.6. Photometrische Bestimmung von Thiolphosphororganylen (V-Stoffe) [54]

Die Bestimmung beruht auf der schnellen Spaltung der P—S-Bindung durch Palladium(II)-chlorid unter Bildung des entsprechenden Phosphorylchlorids und einer stabilen Komplexverbindung des Palladiums mit dem Thiol.



(28.30)

Der Palladium-Thiol-Komplex wird durch Photometrie im ultravioletten Bereich bestimmt.

Reagenzien:

Palladiumchloridlösung (0,05molare Lösung von Ammoniumchloropalladit in 0,3molarer Salzsäure)
Vergleichslösung (0,5 ml der Palladiumchloridlösung werden mit 0,3molarer Salzsäure auf 50 ml verdünnt)

Arbeitsweise:

Der Giftstoff wird in Wasser oder in einem Lösungsmittel, das mit Wasser mischbar ist und im angewandten Wellenlängenbereich keine Absorption zeigt, gelöst. Gut geeignet ist Isopropanol. 0,5 ml der Palladiumchloridlösung werden in einem 50-ml-Maßkolben mit einem bestimmten Volumen der Giftstofflösung versetzt, dann wird mit 0,3molarer Salzsäure bis zur Marke aufgefüllt. Die Absorption wird bei 250 nm oder 310 nm gegen die Vergleichslösung gemessen.
Die Auswertung erfolgt nach einer Eichkurve, die mit einer Standardlösung der entsprechenden Thiolverbindung aufgenommen worden ist. Die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Absorption ist von der Art der Thiolverbindung abhängig und muß jeweils ermittelt werden.

Diese Bestimmungsmethode ist auf alle Thiolverbindungen anwendbar, die wasserlösliche Palladiumkomplexe bilden. Es können Konzentrationen von etwa 2 bis 200 µg/ml bestimmt werden.

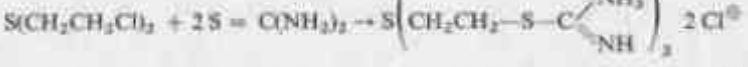
28.2. Halogenierte Thioäther (Schwefelyperite)

Entsprechend der Bedeutung, die der Bis-(2-chloräthyl)-thioäther im ersten Weltkrieg hatte, sind zur damaligen Zeit zahlreiche Nachweismethoden ausgearbeitet worden. Durch die Entwicklung empfindlicherer Farbreaktionen sind sie heute zum Teil nur noch von geringerem Interesse, und auf eine ausführliche Beschreibung kann deshalb zugunsten der modernen Methoden verzichtet werden.

28.2.1. Qualitative Nachweisverfahren

28.2.1.1. Reaktion mit Thioharnstoff und Nickelsalz

Bei dieser von HARLEY-MASON [55] beschriebenen Reaktion werden die Chloratome des Schwefelyperits durch Thiolgruppen ersetzt, und das Dithiol wird als rote Komplexverbindung mit Nickel nachgewiesen.

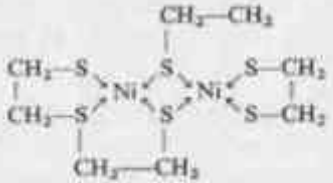


(28.31)

Dieses Produkt wird in alkalischer Lösung zu Bis-[äthanthiol-(2)]-thioäther gespalten.

(28.32)

Das Dithiol gibt dann mit ammoniakalischer Nickelsalzlösung einen roten Komplex folgender Struktur:



(28.33)

Die Ausführung der Farbreaktion wurde von MATOUŠEK und TOMEČEK [42] bearbeitet.

Reagenzien:
Thioharnstoff, 5%ig in Äthanol
Nickelsulfat (5 g in 50 ml Wasser lösen und mit 20%iger Ammoniaklösung auf 100 ml auffüllen)
Natronlauge, 30%ig
Essigsäure, 50%ig

Arbeitsweise:
Zu 1 ml der alkoholischen Probenlösung wird 1 ml Thioharnstofflösung gegeben und 2 bis 3 min im Wasserbad zum Sieden erhitzt. Danach werden 0,5 ml Natronlauge zugesetzt, und es wird nochmals kurz aufgekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Essigsäure neutralisiert oder schwach angesäuert. Nach Zugabe von 0,5 ml Nickelsulfatlösung bildet sich bei Anwesenheit von Yperit eine rote Färbung, die nach der Verdünnung der Probenlösung mit 1 bis 2 ml Wasser mit 2 bis 3 ml Chloroform oder Dichloräthan ausgeschüttelt wird. An Stelle der Nickelsulfatlösung kann auch eine 0,5%ige Nitroprussidnatriumlösung zugesetzt werden, mit der im alkalischen Medium eine violette Farbe erhalten wird.

Grenzkonzentration:
0,04 mg Schwefel- oder Stickstoffyperit je Milliliter

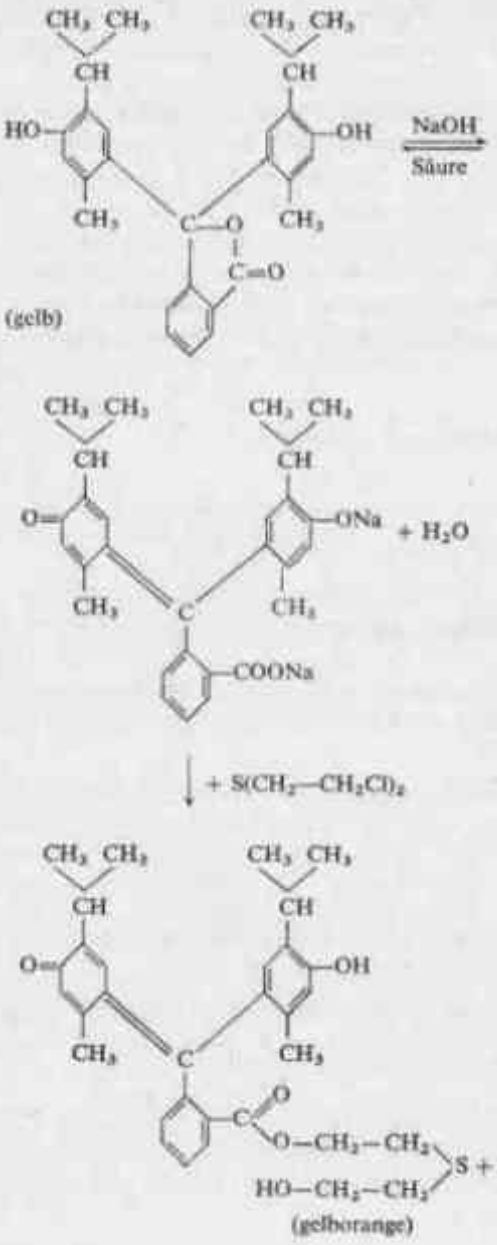
Störungen:
Bei Anwesenheit höherer Konzentrationen Bromazeton, Chlorpikrin, Chlorazetophenon, Methyl- und Äthyldichlorarsin werden nach einiger Zeit ähnliche Färbungen erhalten.

28.2.1.2. Reaktion mit alkalischer Thymolphthaleinlösung

Dieser für den Nachweis von Schwefel- und Stickstoffyperiten gleichermaßen verwendbaren Farbreaktion liegt der folgende Reaktionsmechanismus zugrunde (s. Formel 28.34, S. 324).
Die Konstitution dieses in saurer Lösung beständigen Farbstoffs wurde von MATOUŠEK und seinen Mitarbeitern [42] durch ultrarotspektroskopische Untersuchung bestätigt.

Reagens:
0,4 g Thymolphthalein werden in 60 ml reinem Äthanol gelöst und der Lösung 20 ml 0,6%ige Kalilauge zugesetzt. Die Lösung soll dabei eine tiefblaue Farbe annehmen.

Arbeitsweise:
Zu 2 ml alkoholischer oder wäßriger Probenlösung wird das gleiche Volumen Reagens gegeben und die Mischung 20 min im Wasserbad auf 80 °C erwärmt. Es ist darauf zu achten, daß die Mischung während des Erwärmens eine blaue Färbung behält, anderenfalls sind einige Tropfen verdünnter Kalilauge bis zur Wiederherstellung der blauen


CH₃ CH₃
CH
HO
OH
CH₃
C
O
CH₃
C=O
NaOH
Säure
(gelb)
ONa
+ H₂O
O
COONa
(blau)
(28.34)
+ S(CH₂—CH₂Cl)₂
O—CH₂—CH₂
HO—CH₂—CH₂
S + 2 NaCl
(gelborange)

Farbe zuzusetzen. Nach dem Abkühlen werden 1 bis 2 Tropfen Essigsäure zugesetzt, worauf die blaue Färbung verschwindet und die Lösung bei Anwesenheit von Schwefel- oder Stickstoffyperit eine gelbe bis orangerote Färbung zeigt.
Eine schwache Färbung wird deutlicher erkennbar, wenn mit 1 ml Toluol oder Benzol ausgeschüttelt wird. Bei Verwendung alkoholischer Probenlösung ist vor dem Ausschütteln etwas Wasser zuzugeben. Nach Zusatz von 1:1 verdünnter Salzsäure zur Toluolschicht schlägt die Färbung derselben nach Rot um. Bei Vorliegen von Stickstoffyperit enthält das Reaktionsprodukt mit Thymolphthalein ein basisches Stickstoffatom, und die rote Färbung geht durch die Bildung eines wasserlöslichen Salzes in die Salzsäureschicht über. Die Reaktion kann auch zur photometrischen Bestimmung von Yperiten benutzt werden, indem die Extinktion bei 450 nm gemessen und an Hand einer Eichkurve ausgewertet wird.

Grenzkonzentration:
0,5 µg Schwefel- oder Stickstoffyperit je Milliliter.

Störungen:
Halogenhaltige aliphatische Verbindungen, wie Dichloräthan, Bromazeton, Chlorpikrin und andere, geben gleichartige Färbungen.

28.2.1.3. Reaktion mit Grignard-Reagens

Das von GRIGNARD [56] beschriebene Nachweisreagens enthält komplexes Natriumkupferjodid, das beim Zusammengeben von Kupfersulfat und einem Überschuß Natriumjodid in wäßriger Lösung gebildet wird:

$$CuSO_4 + 2\,NaJ \rightarrow CuJ_2 + Na_2SO_4 \qquad (28.35)$$

$$2\,CuJ_2 \rightarrow Cu_2J_2 + J_2 \qquad (28.36)$$

$$Cu_2J_2 + 2\,NaJ \rightarrow Na_2Cu_2J_4 \qquad (28.37)$$

Bei der Reaktion mit Schwefelyperit bildet sich eine unlösliche Verbindung des Bis-(2-jodäthyl)-thioäthers mit Kupferjodid.

$$Na_2CuJ_4 + S(CH_2{-}CH_2Cl)_2 \rightarrow S(CH_2{-}CH_2J)_2CuJ_2 + 2\,NaCl \qquad (28.38)$$

Der Zusatz von Gummiarabikum stabilisiert die sich bildende Trübung.

Reagens:
20 g Natriumjodid werden in 50 ml Wasser gelöst, und 1 ml 7,5%ige Kupfersulfatlösung wird zugesetzt. Nach Zugabe von 2 ml einer Lösung von 35 g Gummiarabikum in 100 ml Wasser wird mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt und filtriert. Das Reagens muß in einer Flasche aus braunem Glas aufbewahrt werden.

Arbeitsweise:
Es kann zu prüfende Luft durch eine mit dem Reagens gefüllte Absorberflasche gesaugt werden, oder das Reagens wird der wäßrigen Probenlösung zugesetzt. Die Anwesenheit von Schwefelyperit wird durch eine gelbe Trübung angezeigt.

Grenzkonzentration:
0,05 mg/ml

Störungen:
Der Nachweis wird durch Arsine, die gleichartige Trübungen geben, gestört.
Von MARBOT [57] wird ein mit den Reagenzien des Grignard-Nachweises durchzuführender Tüpfeltest beschrieben.

Arbeitsweise:
Ein Tropfen der alkoholischen Probenlösung wird auf Filterpapier gegeben. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gibt man auf die gleiche Stelle einen Tropfen 5%ige alkoholische Natriumjodidlösung und tüpfelt diesen am Rand mit einem Tropfen 10%iger Kupfersulfatlösung an. Beim Betrachten im Licht einer UV-Lampe zeigt sich bei Anwesenheit von Schwefelyperit an der Berührungszone der Tropfen eine gelbgrüne Fluoreszenz.

Grenzkonzentration:
0,1 mg/ml

28.2.1.4. Reaktion mit Goldchlorid

Bei dieser von SCHRÖTER [58] und OBERMILLER [59] erstmals für den Nachweis von Schwefelyperit benutzten Reaktion bildet sich eine unlösliche Additionsverbindung.

(28.39)

Gleichartige Anlagerungsverbindungen bilden sich mit vielen Schwermetallsalzen, jedoch sind Gold- und Palladiumsalze für den Nachweis am besten geeignet. Die Reaktion eignet sich gut für Tüpfelnachweise auf dem Papier und wird in Verbindung mit Natriumthiosulfat, Chloramin-T oder Arylantidiazotaten, die mit der Additionsverbindung eine Färbung entwickeln, häufig als Reagenzsystem für Indikatorröhrchen benutzt.
Beim Nachweis in wäßriger Lösung kann die gebildete gelbe Trübung durch Zusatz von etwas Lösung einer Heteropolysäure (Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Silikowolframsäure), wahrscheinlich durch Molekülvergrößerung, stabilisiert werden.
Tüpfelnachweis: Ein Tropfen der Probenlösung wird auf Filterpapier gebracht und mit einem Tropfen 5%iger Goldchloridlösung und danach mit einem Tropfen 1%iger Chloramin-T-Lösung versetzt. Eine rotbraune Färbung des Flecks zeigt Schwefelyperit an.

Grenzkonzentration:
0,1 mg/ml

28.2.1.5. Sonstige Nachweismöglichkeiten

Die für Stickstoffyperit beschriebenen Nachweis- oder Bestimmungsmethoden mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin und 8-Oxychinolin (vgl. Abschn. 28.3.2.1. und 28.3.2.2.) sind, gering modifiziert, auch für den Nachweis des Schwefelyperits verwendbar. Weitere Nachweisverfahren, die aber hinsichtlich ihrer praktischen Anwendung Nachteile durch geringe Empfindlichkeit oder Spezifität und unbequeme Handhabung aufweisen, sind mit den nachstehenden Reagenzien möglich:

a) Kaliumpermanganat in 0,003%iger Lösung wird durch Schwefelyperit entfärbt. Die Grenzkonzentration ist etwa 0,15 mg/ml.

b) β-Naphthol, in alkoholischer, stark alkalischer Lösung, gibt eine Trübung. Die Grenzkonzentration liegt bei 0,06 mg/ml.

c) Kaliumquecksilberjodid (10 g Kaliumjodid und 14 g Quecksilberjodid in 70 ml Wasser) gibt einen gelblich-weißen Niederschlag.

$$K_2[HgJ_4] + S(CH_2CH_2Cl)_2 \rightarrow S(CH_2CH_2J)_2 \cdot HgJ_2 + 2KCl$$

Die Grenzkonzentration liegt bei 0,05 mg/ml.

d) Selenige Säure (1 g SeO_2 in 100 ml 1 : 1 verdünnter Schwefelsäure) gibt mit Schwefelyperit und Arsinen bei Erwärmen auf 85 °C eine orange Suspension oder gelben Niederschlag.

e) 2,6-Dichlorphenol-Indophenol. Der blaue Redoxindikator wird bei pH 7,0 zur farblosen Form reduziert. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,01 mg.

f) Kupfer(II)-salze bilden eine Additionsverbindung. Die Erfassungsgrenze ist 0,1 mg.

g) Nessler-Reagens gibt einen gelblich-weißen Niederschlag.

h) Jodat und Stärke in saurer Lösung geben eine Blaufärbung.

28.2.1.6. Identifizierung durch Herstellung von Derivaten

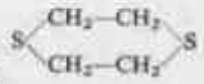
Für den Fall, daß größere Mengen Probenmaterial, zum Beispiel aus Fundmunition, zur Verfügung stehen, ist durch Überführung in Derivate mit definiertem Schmelzpunkt eine sichere Identifizierung möglich.

a) Sulfimin

Bei der Reaktion von Schwefelyperit mit einem Überschuß wäßriger Lösung von Chloramin T scheiden sich nach etwa 1 h weiße Kristalle des Sulfimins ab [$CH_3-C_6H_4-SO_2-N=S(CH_2CH_2Cl)_2$], dessen Schmelzpunkt bei 144,6 °C liegt.

b) Diäthylendisulfid

Bei Zusatz von Schwefelyperit zu einer 20%igen Lösung von Natriumsulfid fällt Diäthylendisulfid (Dithion) mit einem Schmelzpunkt von 111 bis 112 °C aus.



(28.40)

c) Sulfoxid

Bei tropfenweiser Zugabe von Schwefelyperit zu konzentrierter Salpetersäure (D. 1,40) bildet sich eine hellgrüne Flüssigkeit, aus der bei Verdünnung mit Wasser das Sulfoxid als weißer Niederschlag ausfällt. Nach Umkristallisation aus 60%igem Äthanol erhält man farblose Schuppen mit einem Schmelzpunkt von 110 °C. Die Herstellung des Sulfoxids ist auch möglich durch Lösen des Schwefelyperits in Eisessig und Zugabe von 30%igem Wasserstoffperoxid unter Kühlung.

28.2.2. Quantitative Bestimmung

28.2.2.1. Photometrische Bestimmung mit Jodoplatinat

Von TSCHUGAJEFF wurde festgestellt, daß organische Sulfide nach zwei möglichen Reaktionen mit Jodoplatinat reagieren, wobei jeweils Jod freigesetzt wird.

$$PtJ_6^{2\ominus} + 4R_2S \rightarrow Pt(R_2S)_4^{2\oplus} + 4J^{\ominus} + J_2 \qquad (28.41)$$

$$PtJ_6^{2\ominus} + 2R_2S \rightarrow Pt(R_2S)_2J_2 + 2J^{\ominus} + J_2 \qquad (28.42)$$

Diese Tatsache kann für die Bestimmung des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers genutzt werden, wenn das gebildete Jod durch die blaue Farbe der mit Stärke erhaltenen Adsorptionsverbindung nachgewiesen oder bestimmt wird. Eine Reihe von Bestimmungsverfahren mit visueller oder photometrischer Auswertung beruht auf diesem Prinzip. Im Vergleich zu anderen Methoden haben diese Verfahren den Vorteil, daß sie nur in geringem Maß der Störung durch Polysulfide unterliegen.

Reagenzien [61]:
Jodoplatinat (zu 1 ml einer 5%igen Lösung von Ammoniumchloroplatinat werden 3,5 ml einer frisch hergestellten 5%igen Natriumjodidlösung, die frei von Jod sein muß, gegeben und das Gemisch mit destilliertem Wasser auf 180 ml verdünnt)
Stärkelösung (1 g lösliche Stärke wird mit etwas Wasser angerieben und in 100 ml kochendes Wasser gegeben, die Lösung ist jeweils frisch anzusetzen)
Essigsäure (50 ml Eisessig wird mit destilliertem Wasser auf 1000 ml verdünnt)

Arbeitsweise:
Die wäßrige Probenlösung muß 5%ig an Essigsäure sein. Zu 10 ml dieser Probenlösung werden 2 ml Jodoplatinatlösung gegeben. Nach dem Vermischen werden 2 ml Stärkelösung zugesetzt. Die Zeit wird notiert.
Nach 4 bis 5 min wird bei 650 bis 700 nm gegen eine Vergleichsprobe, die mit 10 ml 5%iger Essigsäure angesetzt wurde, kolorimetriert. Die Auswertung erfolgt nach einer Eichkurve, die mit Schwefelyperitlösung in 5%iger Essigsäure, die Konzentrationen zwischen 0,005 bis 0,05 mg/ml enthält, aufgenommen wird.

28.2.2.2. Maßanalytische Bestimmung mit Bromid-Bromat-Lösung

Thioäther werden in verdünnter wäßriger Lösung durch Brom stöchiometrisch zum Sulfoxid oxydiert.

$$R_2S + Br_2 + H_2O \rightarrow R_2SO + 2HBr \qquad (28.43)$$

Bis-(2-chloräthyl)-thioäther kann mit eingestellter Bromlösung titriert werden, wobei der Endpunkt mit Methylrot festgestellt wird. An Stelle der unbeständigen Bromlösung wird zweckmäßigerweise in situ elektrolytisch oder durch Bromid-Bromat in saurer Lösung erzeugtes Brom verwendet. Die Anwendung der Methode ist auf reines Schwefelyperit be-

schränkt, da Polysulfide und Thiodiglykol ebenfalls mit Brom reagieren und die Bestimmung stören. Zur Ausschaltung des durch den Bromverbrauch des Indikators bedingten Fehlers ist es günstiger, mit einem Überschuß an Bromid-Bromat zu versetzen und diesen jodometrisch zu bestimmen [63].

Arbeitsweise:

In einen 250-ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen werden 0,1 bis 0,3 g des Kampfstoffs eingewogen und in 40 ml Eisessig gelöst. Nach Zusatz von 5 ml Wasser und 3 ml konzentrierter Salzsäure wird langsam mit 0,1normaler Bromid-Bromat-Lösung (11,9016 g KBr und 2,784 g $KBrO_3$ in 1 l Lösung) bis zur Gelbfärbung titriert. Dann werden 5 ml einer 10%igen Kaliumjodidlösung zugegeben. Man läßt 5 min im Dunkeln stehen und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1normaler Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von etwas Stärkelösung als Indikator. Die Berechnung erfolgt nach folgender Formel:

$$\% \text{ Schwefelyperit} = \frac{7{,}952 \cdot (a - b) \cdot 100}{E};$$

a – Verbrauch an 0,1normaler Bromid-Bromat-Lösung in Milliliter
b – Verbrauch an 0,1normaler Thiosulfatlösung in Milliliter
E – Einwaage an Kampfstoff in Milligramm

28.2.2.3. Maßanalytische Mikrobestimmung

Neben der Bildung von Sulfimin (vgl. Abschn. 28.2.1.6.a) kann bei der Reaktion des Bis-(2-chloräthyl)-thioäthers mit Chloramin T in wäßriger Lösung noch Sulfoxid oder Sulfon entstehen.

$$CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2NCl^{\ominus} + R_2S + H_2O \rightarrow$$
$$CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2NH_2 + R_2SO + Cl^{\ominus} \qquad (28.44)$$

$$2CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2NCl^{\ominus} + R_2S + 2H_2O \rightarrow$$
$$2CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2NH_2 + R_2SO_2 + 2Cl^{\ominus} \qquad (28.45)$$

Welches Produkt gebildet wird, ist von der Azidität der Lösung und von der Art der Säure abhängig. In essigsaurer (bis 50%) und schwefelsaurer Lösung (bis 3normal) wird 1 mol Chloramin verbraucht, und 90 bis 100% des Reaktionsprodukts sind Sulfoxid. In 2normaler Salzsäure dagegen werden 2 mol verbraucht, und Sulfon wird gebildet. Die Oxydation wird in diesem Fall durch das intermediär gebildete Chlor bewirkt. Auf der Zugabe von Chloramin T in essigsaurer Lösung und der kolorimetrischen Bestimmung des Überschusses mit o-Tolidin beruht ein Verfahren zur Yperitbestimmung. Eine höhere Empfindlichkeit erreicht ein von KINSEY und GRANT [62] ausgearbeitetes Verfahren. Nach diesen Autoren werden bei der Reaktion von Bis-(2-

chloräthyl)-thioäther mit Dichloramin T im wasserfreien Medium in einer komplizierten Chlorierung je 1 mol Yperit 5 mol Dichloramin T verbraucht. Der Verbrauch an Dichloramin ist vom Lösungsmittel abhängig. Geeignet ist Zyklohexan, der Zusatz von Zyklohexanol erwies sich als sensibilisierend für die katalytische Chlorierung des Yperits.

Arbeitsweise:
Der Kampfstoff wird in einer Mischung von 80% Zyklohexan und 20% gereinigtem Kerosin (Siedegrenzen: 175 bis 280 °C) gelöst, oder vergiftetes Wasser wird mit dieser Mischung ausgeschüttelt. 1 ml der Lösung wird in einem 50-ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen mit 1 ml einer 0,2%igen Lösung von Dichloramin T in Tetrachlorkohlenstoff versetzt und 20 min in ein auf 27 ± 0,1 °C temperiertes Wasserbad gestellt. Danach werden 4 Tropfen gesättigte Kaliumjodidlösung und 4 Tropfen Eisessig zugegeben, und nach gründlichem Schütteln wird mit 0,01normaler Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung titriert. Es darf nicht im Sonnenlicht gearbeitet werden. Diese Methode ist für die Bestimmung von 5 bis 200 µg Schwefelyperit geeignet. Eine Berechnung ist nicht möglich, da der Dichloraminverbrauch bestimmten, von der Reinheit der Lösungsmittel abhängigen Schwankungen unterliegt. Man muß deshalb eine Standardtitrationskurve mit Lösungen bekannten Yperitgehalts aufnehmen und nach dieser auswerten.

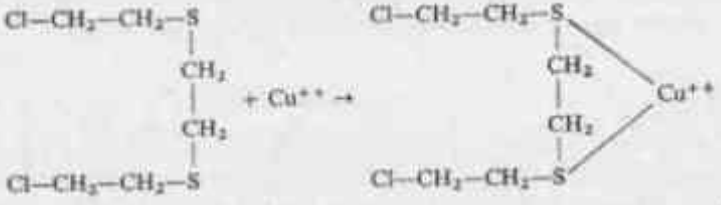
Zur Bestimmung geringerer Mengen Schwefelyperit (0,2 bis 5 µg) wird zu 1 ml der Kampfstofflösung in Zyklohexan 1 ml einer 5%igen Lösung von Zyklohexanol in Kerosin gegeben. Das Gemisch wird in einem Wasserbad auf 27 ± 0,1 °C temperiert und nach Zugabe von 1 ml 0,1%iger Lösung von Dichloramin T in Tetrachlorkohlenstoff genau 20 min bei dieser Temperatur gehalten. Danach werden wie oben Kaliumjodid und Essigsäure zugefügt, und das ausgeschiedene Jod wird mit 0,01normaler Thiosulfatlösung titriert. Bei der Aufstellung der Eichkurve muß das bei einem Blindversuch verbrauchte Thiosulfat berücksichtigt werden. 1 ml 0,01normaler Thiosulfatlösung entspricht etwa 5 µg Schwefelyperit. Kritisch bei beiden Methoden ist die exakte Einhaltung der Temperatur und der Zeit.

28.2.2.4. Kolorimetrische Bestimmung von 1,2-bis-(2-Chloräthylthio)-äthan (Sesquiyperit) in Gemischen mit Bis-(2-chloräthyl)-thioäther (Yperit) [60]

Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von Sesquiyperit in Gemischen mit Bis-(2-chloräthyl)-thioäther, nachdem zuvor beide Yperite kolorimetrisch mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin bestimmt worden sind. Dazu wird das in Äthylalkohol gelöste Kampfstoffgemisch 15 min bei 70 °C mit dem 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin erwärmt und Piperidin als Base zugegeben (vgl. Abschn. 28.3.2.2.). Es wird eine violett gefärbte Verbindung erhalten:

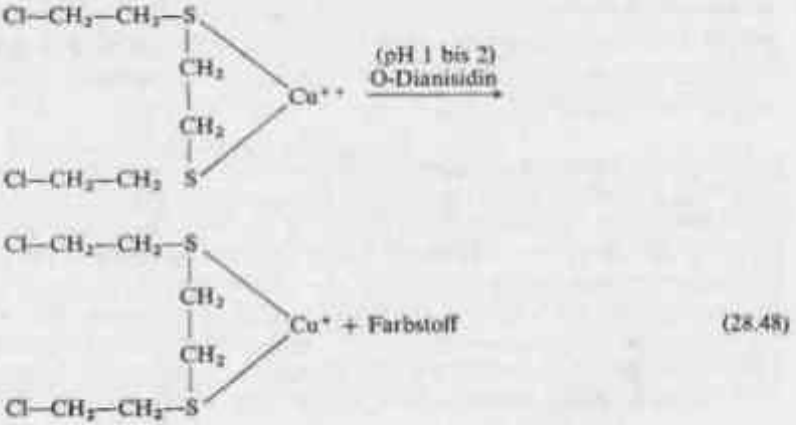
(28.46)

Danach wird eine zweite kolorimetrische Bestimmung durchgeführt, deren Verlauf die folgenden Reaktionen veranschaulichen.



(28.47)

Das Kupfer in dem gebildeten Koordinationskomplex oxydiert o-Dianisidin zu einem im sauren Medium roten Farbstoff, der eine dem bei der Benzidin-Kupferazetat-Reaktion mit Zyanwasserstoff entstehenden Farbprodukt analoge Struktur hat. An Stelle von Kupfersalzen sind auch Kobaltsalze bei gleichartigen Methoden verwendet worden.



(28.48)

Reagenzien:
o-Dianisidin, 0,1%ig in Äthanol
Kupferazetat, 0,1%ig in Wasser unter Zusatz von 0,1 ml Eisessig auf 100 ml Lösung

Arbeitsweise:

1 ml der Kampfstofflösung in Äthanol wird mit 1 ml o-Dianisidinlösung und 3 ml Kupferazetatlösung versetzt. Nach 10 min werden 3 ml 18normale Schwefelsäure zugegeben, und bei 540 nm wird gegen einen Blindversuch, der gleichzeitig mit 1 ml Äthanol angesetzt wurde, kolorimetriert und nach einer Eichkurve ausgewertet. Zur Bestimmung der beiden Yperite nebeneinander ist die Aufnahme von vier Eichkurven notwendig, da Schwefelyperit ebenfalls in geringem Maß bei der Reaktion mit o-Dianisidin-Kupferazetat eine Färbung erzeugt.

a) Sesquiyperit mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin
b) Yperit mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin
c) Sesquiyperit mit o-Dianisidin-Kupferazetat
d) Yperit mit o-Dianisidin-Kupferazetat

Aus der grafischen Darstellung der vier Kurven können dann die Formeln für die Berechnung abgeleitet werden. Von KOELZ werden die nachfolgenden Formeln angegeben, die aber zweckmäßigerweise selbst überprüft werden, da die Werte von den Bedingungen bei der Durchführung der Bestimmungen abhängig sind.

$$C_S = 0{,}714\, E_A - 0{,}00539\, E_B$$

$$C_Y = 0{,}253\, E_B - 0{,}671\, E_A;$$

C_S – Konzentration Sesquiyperit
C_Y – Konzentration Yperit
E_A – Photometerablesung bei der o-Dianisidin-Kupferazetat-Methode
E_B – Photometerablesung bei der 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin-Methode.

28.2.2.5. Sonstige Verfahren zur Bestimmung von Bis-(2-chloräthyl)-thioäther

Die kolorimetrische Bestimmung des Schwefelyperits ist mit den beim qualitativen Nachweis genannten Methoden mit Thymolphthalein und Thioharnstoff-Nickelsalz ebenfalls möglich. Das für den Nachweis und die Bestimmung von Stickstoffyperit beschriebene Verfahren mit 8-Oxychinolin ist gleichfalls auf Schwefelyperit anwendbar und selbstverständlich auch die allgemein anwendbare Methode mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin. Weitere beschriebene Verfahren sind folgende:

a) Titration mit eingestellter Natriumhypochloritlösung unter Verwendung von Methylrot oder Neutralrot als Indikatoren.
b) Fällung als Doppelsalz mit Kupfer(I)-chlorid und jodometrische Bestimmung des überschüssigen Kupfersalzes.
c) Nephelometrische Bestimmung der beim Erwärmen mit seleniger Säure erhaltenen Suspension von metallischem Selen.
d) Reaktion mit den Sulfhydrylgruppen von Cystein, Urease, Papain oder denaturiertem Ovalbumin und Bestimmung der verbleibenden SH-Gruppe. Die Methode ist für die Bestimmung aller die Sulfhydrylgruppen angreifenden Kampfstoffe, wie Bromazeton, Chlorpikrin, Jod- und Bromessigsäureester und Schwefelyperit, geeignet.

28.3. Halogenierte aliphatische tertiäre Amine (Stickstoffyperite)

28.3.1. Qualitative Nachweisverfahren

Neben der Anwendung der beim qualitativen Nachweis des Schwefelyperits beschriebenen Verfahren mit alkalischer Thymolphthaleinlösung und Thioharnstoff-Nickelsalz ist für den Nachweis der Stickstoffyperite besonders eine Reihe von Fällungsreagenzien für tertiäre Amine geeignet. Die meisten Alkaloide und die N,N-Dialkylaminoalkylphosphate, -phosphonate und -thiolphosphonate geben gleichartige Fällungen und stören diese Nachweise.

28.3.1.1. Fällung mit Kaliumwismutjodid (Reagens nach DRAGENDORFF/KRAUT)

Der orange bis rote Niederschlag hat folgende Zusammensetzung

$$[\overset{\oplus}{H}N(CH_2CH_2Cl)_3][BiJ_4]^{\ominus} \qquad (28.49)$$

Reagens:
Dragendorff-Reagens (hergestellt durch Zusammengießen einer Lösung von 8 g basischem Wismutnitrat in 20 ml Salpetersäure [D. 1,18] und einer Lösung von 27,2 g Kaliumjodid in 40 ml Wasser, nach längerem Stehen [1 bis 2 Tage] wird vom ausgeschiedenen Kaliumnitrat abgegossen und die Lösung auf 100 ml aufgefüllt)

Arbeitsweise:
5 ml der wäßrigen Probenlösung werden mit 0,5 ml Salzsäure (1:1 verdünnt) und mit 1 ml Dragendorff-Reagens versetzt. Ein orangeroter Niederschlag zeigt Stickstoffyperite an.

Grenzkonzentration:
0,01 mg/ml sind noch erkennbar.

Störungen:
Höhere Konzentrationen Schwefelyperit (über 1 mg) geben eine gleichartige Reaktion, und selbstverständlich werden alle Kampfstoffe (VX) und Psychogifte (BZ) mit tertiärem Stickstoffatom sowie viele Alkaloide durch dieses Reagens nachgewiesen.

28.3.1.2. Fällung mit Phosphorwolframsäure

Um Störungen durch Lewisit, Methyl- und Äthyldichlorarsin, Adamsit und Brombenzylzyanid zu vermeiden, muß der Nachweis in salzsaurer Lösung ausgeführt werden.

Reagens:
Phosphorwolframsäure, 5%ige Lösung in Wasser

Arbeitsweise:
5 ml der wäßrigen Probenlösung werden mit 0,5 ml Salzsäure und 1 ml Phosphorwolframsäure versetzt. Eine Trübung oder ein gallertartiger Niederschlag zeigt Stickstoffyperite an.

Grenzkonzentration:
0,01 mg/ml sind nachweisbar.

28.3.1.3. Weitere Fällungsreagenzien

a) Mit Kieselwolframsäure wird ein Niederschlag der Zusammensetzung $12WO_3 \cdot SiO_2 \cdot [N(CH_2CH_2Cl)_3]_4$ erhalten, der auch die gravimetrische Bestimmung der Stickstoffyperite ermöglicht.
b) Reinecke-Salz $(NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4])$ und andere komplexe Chromsalze geben mit Stickstoffyperiten rosa Niederschläge, die den Nachweis von 0,005 mg/ml ermöglichen.
c) Mit Nessler-Reagens wird in der Kälte ein gelber, in der Wärme ein brauner Niederschlag erhalten. Etwa 0,2 mg/ml lassen sich nachweisen.

28.3.1.4. Nachweis durch Herstellung von Derivaten

Im einfachsten Fall können die Schmelzpunkte der aus Aceton umkristallisierten Hydrochloride zur Identifizierung benutzt werden. Das Hydrochlorid des Methyl-bis-(2-chloräthyl)-amins schmilzt bei 110 °C und das des Tri-(2-chloräthyl)-amins bei 130 bis 131 °C. Eine andere Möglichkeit ist die Fällung der Pikrate. Die wäßrige Probenlösung wird mit gesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung versetzt. Bei größeren Mengen können die ausfallenden gelben Pikrate aus mit etwas Wasser verdünntem Äthanol umkristallisiert werden. Das Pikrat des Bis-(2-chloräthyl)-amins schmilzt bei 133 °C, das des Tri-(2-chloräthyl)-amins bei 135 °C. Den gleichen Schmelzpunkt hat auch das durch Fällung mit Pikrolonsäure erhaltene Pikrolonat des Tri-(2-chloräthyl)-amins.

28.3.2. Quantitative Bestimmung

28.3.2.1. Kolorimetrische Bestimmung mit 8-Oxychinolin (Oxin) [64]

Grundlage dieser recht spezifischen Methode ist die Bildung eines bisher nicht näher definierten Farbprodukts bei der Reaktion zwischen Stickstoff- und Schwefelyperiten mit 8-Oxychinolin im alkalischen Medium.

Reagenzien:
8-Oxychinolin, 5%ige Lösung in 95%igem Äthanol
Natriumkarbonat, 10%ige Lösung in Wasser
Essigsäure, 5%ig

Arbeitsweise:
2,5 ml der wäßrigen Probenlösung werden mit 2,5 ml 95%igem Äthanol gemischt und durch Zugabe einiger Tropfen Essigsäure leicht angesäuert. Danach werden 0,5 ml der 8-Oxychinolinlösung zugesetzt, geschüttelt und nach Zugabe von 0,5 ml Natriumkarbonatlösung nochmals 30 s geschüttelt. Nach 90 min Stehen bei Raumtemperatur wird bei 486 nm gegen einen Blindversuch kolorimetriert. Die Auswertung erfolgt nach einer Eichkurve, die mit 0,01 bis 1 mg Kampfstoff je Milliliter aufgenommen wird. Bei der Bestimmung des Schwefelyperits wird 90 min auf 45 °C erwärmt und bei 500 nm gemessen.
Der qualitative Nachweis kann an Hand der bei Anwesenheit von Stickstoffyperiten gebildeten leuchtend orangen Farbe (der Blindversuch ist gelbgrün) erfolgen.

28.3.2.2. Kolorimetrische Bestimmung mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin [66]

Diese sehr vielseitig anwendbare Nachweis- und Bestimmungsmethode für alkylierende Verbindungen geht auf eine Beobachtung von KOENIGS zurück, der bei der Reaktion von Methyljodid mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin im alkalischen Medium einen blauen Farbstoff erhielt, dem folgende Struktur zugeschrieben wurde:

(28.50)

Während der Zeit des zweiten Weltkriegs wurden in den USA die allgemeine Anwendbarkeit dieser Farbreaktion festgestellt und verschiedene qualitative Nachweise für Kampfstoffe wie Schwefelyperit, Diphenylchlorarsin und andere entwickelt. Von EPSTEIN [65] wurden diese Arbeiten erweitert und quantitative Bestimmungen für Äthylenimine und verschiedene alkylierende Verbindungen, darunter viele Kampfstoffe, ausgearbeitet. Durch den Vergleich der Farbintensität konnte die Aktivität der verschiedenen Verbindungen oder ihrer funktionellen Gruppen gegenüber 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin ermittelt werden:

$$RCH_2CH_2X > RCH_2CHX_2 > RCH_2CX_3$$

$$ArCH_2X > ArX$$

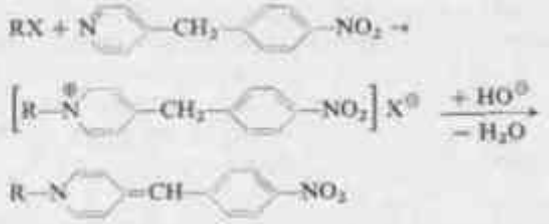
$$ROCH_2X > ROCH_2CH_2X$$

$$COCH_2X > COX$$

(X = Halogen)

Bei den Halogenen wurde die Reihenfolge Jod > Brom > Chlor festgestellt. Die Reaktion erfolgt über die Bildung eines quarternären Pyridiniumsalzes, das in Gegenwart organischer oder anorganischer Basen (Piperidin, Triäthylamin, Alkali-Karbo-

nate und -Hydroxide) unter Verlust eines Protons zur farbigen Verbindung umgewandelt wird.



(28.51)

Neben anderen alkylierenden Verbindungen geben folgende Kampfstoffe diese Farbreaktion:

Alkylfluorphosphonate (Sarin und Soman) [40, 50]
Schwefelyperite [65]
sekundäre und tertiäre Stickstoffyperite [66]
Arsenkampfstoffe (Lewisit, Methyl-, Äthyl- und Phenyldichlorarsin und Diphenyldichlorarsin [65]
Methylfluorazetat [65]
Chlorazetophenon [67]

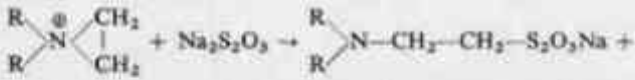
Die Reaktionsbedingungen für die optimale Farberzeugung sind für jede Verbindung unterschiedlich. Die Grenzkonzentrationen liegen bei manchen Verbindungen, zum Beispiel Schwefelyperit, bei einigen Mikrogramm je Milliliter, bei anderen, wie den Alkylfluorphosphonaten, ist die Empfindlichkeit geringer.

Reagenzien:
4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin (Schmelzpunkt 70 bis 71 °C, 5%ige Lösung in Azeton)
Azetatpuffer, 0,1normal, pH 4,62
Natriumhydroxid, 0,25normal

Arbeitsweise:
3 ml der wäßrigen Giftstofflösung werden in ein Reagenzglas mit Schliffstopfen pipettiert, und dieses wird nach Zugabe von 1 ml Azetatpuffer und 0,4 ml 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridinlösung 20 min in ein siedendes Wasserbad gestellt. Danach wird im Eisbad abgekühlt, und es werden 2 ml Azeton, 5 ml Äthylazetat und 1,5 ml 0,25normales Natriumhydroxid in dieser Reihenfolge zugesetzt.
Das Glas wird etwa 20mal geschüttelt, und nach Umgießen des Inhalts in ein Zentrifugenglas wird 2 min zentrifugiert. Eine entsprechende Menge der oberen Schicht wird in eine Küvette pipettiert und bei 540 nm gegen eine Vergleichsprobe, die mit Wasser angesetzt wurde, kolorimetriert. Wegen der Instabilität der gebildeten Färbung müssen die Operationen von der Zugabe des Natriumhydroxids bis zur Messung innerhalb 3 bis 5 min und unter Ausschluß von Licht durchgeführt werden. Die Auswertung erfolgt nach einer Eichkurve, die in gleicher Weise mit 0,5 bis 10 µg Stickstoffyperit aufgenommen wurde.

28.3.2.3. Weitere Bestimmungsmethoden

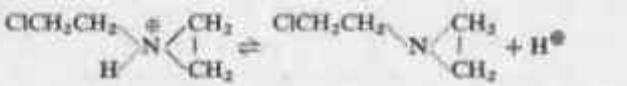
a) Die Hydrolyse der Stickstoffyperite mit tertiärem Stickstoff verläuft über die schnelle Bildung eines Äthylenimoniumions. Die Bildungsgeschwindigkeit steigt mit Zunahme der Hydroxidionenkonzentration; bei pH 6 ist die Umsetzung im wesentlichen nach 5 min abgeschlossen. Von GOLUMBIC, FRUTON und BERGMANN wurde festgestellt, daß das Äthylenimoniumion (in der angelsächsischen Literatur auch als Aziridinion bezeichnet) durch eine Umsetzung mit Thiosulfat nachgewiesen werden kann.



(28.52)

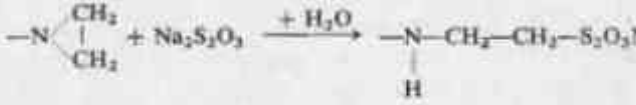
Es zeigte sich aber, daß die Zugabe eines Überschusses an Thiosulfat zur Stickstoffyperitlösung und die Zurücktitration mit Jodlösung keine quantitativen Werte ergab. Die Begründung ist im Auftreten von Nebenreaktionen, zum Beispiel der Hydrolyse der Äthylenimoniumionen oder der Dimerisation, zu suchen.

Anders verläuft die Hydrolyse der Stickstoffyperite mit sekundärem Aminostickstoff. Abhängig vom pH-Wert stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Äthylenimoniumion und Äthylenimin ein.



(28.53)

Von pH 3 bis 5 steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit der sekundären Stickstoffyperite in einer den tertiären Verbindungen analogen Weise an, um dann bis etwa pH 8 auf Null abzufallen, woraus die Stabilität des bei diesem pH-Wert vorliegenden Äthylenimins gegenüber einem nukleophilen Angriff ersichtlich wird. ALLEN und SEAMAN ließen Äthylenimine mit Thiosulfat reagieren.



(28.54)

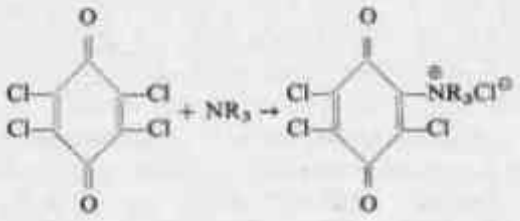
Diese Autoren stellten fest, daß Äthyleniminverbindungen durch Reaktion mit einem hohen Überschuß an Thiosulfat bei pH 4 und Ermittlung des Säureverbrauchs der Reaktion quantitativ bestimmt werden können. In bikarbonatgepufferter Lösung führt die Zersetzung der sekundären Stickstoffyperite zu Oxazolidonderivaten, so daß kein Thiosulfatverbrauch feststellbar ist.

b) Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Tris-(2-chloräthyl)-amins besteht in der Fällung mit Kaliumwismutjodid, dem Lösen des Niederschlags unter Zusatz von 8-Oxychinolin und der bromometrischen Bestimmung nach Lösen des Wismutoxychinolats in Salzsäure. Mengen bis 0,1 mg sind mit guter Genauigkeit bestimmbar.

c) Methyl-bis-(2-chloräthyl)-amin ist durch Umsetzung mit p-Phenylphenol in alkalischer Lösung und Messung der Fluoreszenz des Reaktionsprodukts bestimmbar.

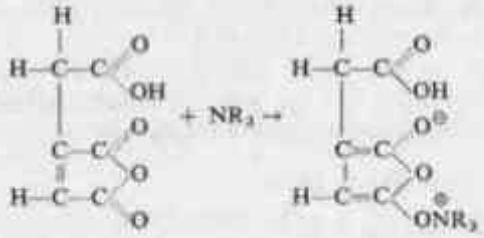
d) Zwei kolorimetrische Bestimmungsmethoden für tertiäre Amine und deren Salze und für quarternierte Amine beschreiben SASS und seine Mitarbeiter [68]. Das bekannte Nachweis-

verfahren für Amine mit Chloranil, bei dem mit primären Aminen rote, mit sekundären violette und mit tertiären Aminen smaragdgrüne Färbungen erhalten werden, wurde modifiziert. Durch Photometrie der Färbung bei 610 nm können freie tertiäre Amine, auch in Mischung mit Salzen, bis zu einer Grenzkonzentration von 50 µg/ml bestimmt werden.



(28.55)

e) Zur Bestimmung der Salze tertiärer Amine, quarternierter Amine und freier tertiärer Amine wird die bei Reaktion der Amine mit cis-Akonitsäureanhydrid in Essigsäureanhydrid gebildete rote Färbung genutzt.



(28.56)

Die Grenzkonzentration der Bestimmung liegt bei 3 µg/ml; die Färbung wird bei 500 nm photometriert. Durch Anwendung beider Methoden lassen sich freie tertiäre Amine neben ihren Salzen oder der quarternierten Form bestimmen.

f) Über die Bestimmung der Stickstoffyperite mit alkalischem Thymolphthaleinreagens sowie mit Thioharnstoff unter Bildung der Thioroniumsalze findet man Angaben bei der Beschreibung der gleichartigen Verfahren für Schwefelyperite (vgl. Abschn. 28.2.1.1. und 28.2.1.2.).

28.4. Arsenhaltige Kampfstoffe und Giftstoffe

28.4.1. Qualitative Nachweisverfahren

Zur Analyse der arsenhaltigen Kampfstoffe ist zu bemerken, daß neben der spezifischen analytischen Erfassung der einzelnen Kampfstoffe auch die auf Grund ihres bleibenden Arsengehalts weitgehend toxischen Zersetzungsprodukte zu beachten sind. Das gilt insbesondere bei der Untersuchung von Trinkwasser und Nahrungsmitteln.

28.4.1.1. Allgemeine Nachweisverfahren

Reduktion zu Arsenwasserstoff

Wasserstoff im Status nascendi reduziert primäre und sekundäre aliphatische Arsine, wie Methyl- und Äthyldichlorarsin, 2-Chlorvinyldichlorarsin (α-Lewisit) und Bis-(2-chlorvinyl)-chlorarsin (β-Lewisit), bis zum Arsenwasserstoff. Bei Tris-(2-chlorvinyl)-arsin (γ-Lewisit) und den aromatischen Arsinen, wie Phenyldichlorarsin, Diphenylchlorarsin (Clark I), Diphenylzyanarsin (Clark II) und Diphenylaminchlorarsin (Adamsit), ist diese direkte Reduktion nicht möglich. Diese Verbindungen müssen vorher mit Hilfe eines der bei der quantitativen Bestimmung der arsenhaltigen Kampfstoffe angegebenen Verfahren (vgl. Abschn. 28.4.2.1.) mineralisiert werden. Das erhaltene Arsentrioxid wird dann reduziert. Der Nachweis des gebildeten Arsenwasserstoffs kann geführt werden mit:

a) Silbernitrat [69]
Es bildet sich ein zitronengelber Fleck von $AsAg_3 \cdot AgNO_3$ auf einem mit konzentrierter Silbernitratlösung getränkten Papier. Bei Behandlung mit Wasser färbt sich der Fleck durch Ausscheidung metallischen Silbers schwarz.

b) Quecksilber(II)-bromid [70]
Damit imprägniertes Reagenzpapier gibt eine gelbe bis braune Färbung, die sich durch Behandlung mit Kaliumjodidlösung nach Rotbraun vertieft.

$$3HgBr_2 + AsH_3 \rightarrow As(HgBr)_3 + 3HBr \quad (28.57)$$

$$As(HgBr)_3 + AsH_3 \rightarrow As_2Hg_3 + 3HBr \quad (28.58)$$

c) Goldchlorid [71]
Auf dem mit 1%iger Goldchloridlösung getränkten Papier bildet sich durch Reduktion zu metallischem Gold ein blauer bis blauroter Fleck. Dieser Nachweis hat die höchste Empfindlichkeit.

$$2AuCl_3 + AsH_3 + 3H_2O \rightarrow 2Au + 6HCl + H_3AsO_3 \quad (28.59)$$

Für den Nachweis mit Silbernitrat gilt folgende Arbeitsweise:

Reagenzien:
Reagenzpapier (unmittelbar vor Gebrauch mit einer 20%igen Lösung von Silbernitrat getränkt)
metallisches Zink, granuliert, arsenfrei
Schwefelsäure, 20%ig.

Arbeitsweise:
In ein Reagenzglas gibt man einige Milliliter der mit Schwefelsäure angesäuerten Probenlösung oder Aufschlußlösung und setzt einen kleinen Kristall Kupfersulfat und zwei Zinkgranalien zu. Nachdem man im oberen Teil des Glases einen Bausch Bleiazetatwatte festgeklemmt hat, wird auf die Öffnung das Reagenzpapier aufgelegt.

Ein nach einiger Zeit auf dem Papier gebildeter gelber Fleck, der bei Behandlung mit Wasser sofort schwarz wird, zeigt arsenhaltige Kampfstoffe an.

Nachweis mit Schwefelwasserstoff

Durch Bildung der entsprechenden Arsinsulfide scheiden sich Niederschläge ab. Es werden 2 bis 3 ml der wäßrigen Probenlösung bis zur Fällung mit einer frisch bereiteten und mit Salzsäure angesäuerten Schwefelwasserstofflösung versetzt. Bei Vorliegen aromatischer Arsine wird mit alkoholischer Probenlösung und gesättigter alkoholischer Schwefelwasserstofflösung gearbeitet.

Eventuell muß zur Abscheidung der Sulfide mit Eiswasser gekühlt werden. Von Vorteil ist die Verwendung von sogenanntem festem Schwefelwasserstoff; das sind Verbindungen, wie Thioazetamid oder Ammoniumthiokarbaminat, die in saurer Lösung Schwefelwasserstoff abspalten. Im einzelnen werden folgende Arsinsulfide gefällt:

a) α-Lewisit gibt einen weißen Niederschlag von ClCH—CH—As—S. Die Grenzkonzentration beträgt 0,02 bis 0,05 mg/ml.
b) Methyldichlorarsin gibt einen gelblichen Niederschlag von CH_3—As—S mit einem Schmelzpunkt von 110 °C.
c) Äthyldichlorarsin gibt die Emulsion eines gelblichen Öles. Die Grenzkonzentration liegt bei 0,02 bis 0,05 mg/ml.
d) Phenyldichlorarsin gibt einen weißen Niederschlag von C_6H_5—As—S mit einem Schmelzpunkt von 152 °C.
e) Diphenylchlor- und -zyanarsin geben weiße Niederschläge von $(C_6H_5)_2As_2S$ mit einem Schmelzpunkt von 67 °C.

Nachweis mit Quecksilber(I)-nitrat

Wenn man der wäßrigen Probenlösung einige Tropfen einer schwach salpetersauren 5%igen wäßrigen Lösung von Quecksilber(I)-nitrat zusetzt, erhält man Niederschläge bei:

a) α-Lewisit (weißer Niederschlag von Kalomel, Hg_2Cl_2, der innerhalb 12 h grau wird; die Grenzkonzentration beträgt 1 mg/ml)
b) Methyldichlorarsin (grauer Niederschlag von metallischem Quecksilber; die Grenzkonzentration liegt bei 1 mg/ml)
c) Äthyldichlorarsin (weißer Niederschlag, der schnell grau wird; die Grenzkonzentration beträgt 2 mg/ml)
d) Phenyldichlorarsin (weißer Niederschlag)

Diphenylchlor- und -zyanarsin bilden erst nach einiger Zeit einen weißen Niederschlag.

Nachweis mit unterphosphoriger Säure

Mit Ausnahme von Adamsit geben alle arsenhaltigen Kampfstoffe mit unterphosphoriger Säure charakteristische Niederschläge. Nach BOUGAULT wird die Reagenzlösung wie folgt bereitet:

10 g Natriumhypophosphit löst man unter Erwärmen in 10 ml Wasser und füllt mit konzentrierter Salzsäure auf 100 ml auf. Nach Abdekantieren von abgesetztem Na-

triumchlorid fügt man zu je 10 ml der Lösung 1 bis 2 Tropfen 0,1normale Jod-Jodkalium-Lösung hinzu.

Arbeitsweise:

1 bis 2 ml der wäßrigen Probenlösung werden mit 5 ml Reagens versetzt. Man beobachtet auf Bildung eines Niederschlags und erwärmt, wenn dieser ausbleibt, etwa 15 bis 30 min auf dem Wasserbad. Bei Anwesenheit von arsenhaltigen Kampfstoffen erhält man bei Lewisit einen weißen, später gelben, bei Methyl- und Äthylarsindichlorid einen weißen bis gelbbraunen, bei Phenyldichlorarsin einen weißen bis gelbgrünen Niederschlag und bei Diphenylchlor- und -zyanarsin nach Erwärmen eine weiße Trübung.

Schwefelyperit, in höherer Konzentration, gibt eine Emulsion; beim Erwärmen wird die Lösung durch Zusammenballen der Tröpfchen klar.

Weitere allgemeine Nachweisverfahren

a) Primäre aliphatische Arsine, wie α-Lewisit, Methyl- und Äthyldichlorarsin, reduzieren Osmiumtetroxid zu schwarzem Osmiumdioxid.

$$OsO_4 + 2RAsCl_2 + 4H_2O \rightarrow OsO_2 + 2RAsO(OH)_2 + 4HCl \qquad (28.60)$$

Mit 1%iger Osmiumtetroxidlösung imprägniertes Kieselgel kann für Indikatorröhrchen verwendet werden.

b) Ebenfalls für Indikatorröhrchen geeignet ist die Reaktion primärer aliphatischer Arsine mit Zinn(II)-chlorid in konzentrierter Salzsäure, entsprechend dem Bettendorf-Nachweis. Auf entsprechend imprägniertem Kieselgel bildet sich bei Durchsaugen lewisithaltiger Luft ein gelber Ring.

c) Ein mit Molybdänsäure und Zinksulfat imprägniertes Kieselgel färbt sich beim Durchsaugen von Luft, die Alkyldichlorarsine enthält, durch Reduktion der Molybdänsäure blau. Die Reaktion ist sehr empfindlich.

d) Die bei der Oxydation von Diphenylarsinen mit Jodlösung erhaltenen Produkte geben mit essigsaurer Uranylnitratlösung Niederschläge, bei Adamsit mit grüner Farbe.

e) Mit guter Empfindlichkeit lassen sich die arsenhaltigen Kampfstoffe, mit Ausnahme von Adamsit, mit dem Jod-Kupfer-Reagens nach GRIGNARD nachweisen.

Nachweis durch Herstellung von Derivaten

Zur Identifizierung sind die Hydrolyse- und Oxydationsprodukte und die schon genannten Sulfide geeignet. Es folgt eine Übersicht über die Schmelzpunkte dieser Verbindungen:

Hydrolyse von	ergibt	Schmelzpunkt
Methyldichlorarsin	CH_3AsO	95 °C
α-Lewisit	$ClCH{=}CHAsO$	143 °C
β-Lewisit	$[(ClCH{=}CH)_2As]_2O$	62 bis 63 °C
Diphenylchlor- und -zyanarsin	$[(C_6H_5)_2As_2]O$	92,5 bis 93,5 °C
Adamsit	$[HN(C_6H_4)_2As]_2O$	350 °C

Oxydation von	ergibt	Schmelzpunkt
Methyldichlorarsin	$CH_3AsO(OH)_2$	159 °C
Äthyldichlorarsin	$C_2H_5AsO(OH)_2$	99 bis 100 °C
α-Lewisit	$ClCH{=}CHAsO(OH)_2$	130 °C
β-Lewisit	$(ClCH{=}CH)_2AsO(OH)$	120 bis 122 °C
Diphenylchlor- und -zyanarsin	$(C_6H_5)_2AsO(OH)$	175 °C

28.4.1.2. Spezielle Nachweisverfahren

Nachweis von Lewisit

a) Sehr empfindlich und spezifisch für Lewisit ist der Nachweis des bei der Zersetzung des α-Lewisits mit starker Alkalilauge gebildeten Azetylens mit dem Ilosvay-Reagens [72] als Kupferazetylid.

$$ClCH{=}CHAsCl_2 + 6NaOH \rightarrow 2CH{\equiv}CH + Na_3AsO_3 + 3H_2O + 3NaCl \quad (28.61)$$

$$CH{\equiv}CH + 2Cu^{\oplus} \rightarrow CuC{\equiv}CCu + 2H^{\oplus} \quad (28.62)$$

Arbeitsweise:
2 ml der wäßrigen oder 1 ml der alkoholischen Probenlösung, gemischt mit 1 ml Wasser, werden mit 0,5 ml 30%iger Alkalilauge versetzt. Nach Verschließen des Reagenzglases vermischt man durch leichtes Schwenken. Nach 5 min wird die Lösung mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert, wobei die Neutralisationswärme durch Kühlung mit Wasser rasch abzuführen ist. Nach Zugabe von 1 ml Reagens zeigt eine sofort oder nach kurzer Zeit auftretende Rotfärbung, bei hohen Konzentrationen ein roter Niederschlag, α-Lewisit in der Probe an.

Erfassungsgrenze:
0,005 mg Lewisit je Milliliter sind nachweisbar.

Störungen:
Der Nachweis ist spezifisch.
Ein Zusatz von 2%iger Gelatinelösung hält das Kupferazetylid kolloidal in Lösung, so daß durch Vergleich mit Standardlösungen eine quantitative Auswertung erfolgen kann. Ein modifiziertes Reagens [73] enthält 0,2 g Kupferkarbonat, 12 g Arsentrioxid, 12 g Natriumhydroxid und 1 ml Piperidin in 100 ml Wasser und gibt eine brillantrote Nachweisfärbung. Außerdem ist die Fällung mit Silbernitrat als gelbes Silberazetylenid möglich.

b) Kieselgel, das mit einer Lösung von Ergosterin[1]) in Chloroform imprägniert ist, gibt bei Berührung mit Lewisitdämpfen eine violette, bei höherer Konzentration

[1]) $C_{28}H_{44}O$, Provitamin; bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erfolgt Umwandlung zum Vitamin D_2.

tiefgrüne Färbung. Schwefelyperit erzeugt bei längerer Einwirkung hoher Konzentrationen nur eine schwache Färbung; Salzsäuredämpfe geben mit dem Reagens eine tief rostbraune Färbung.

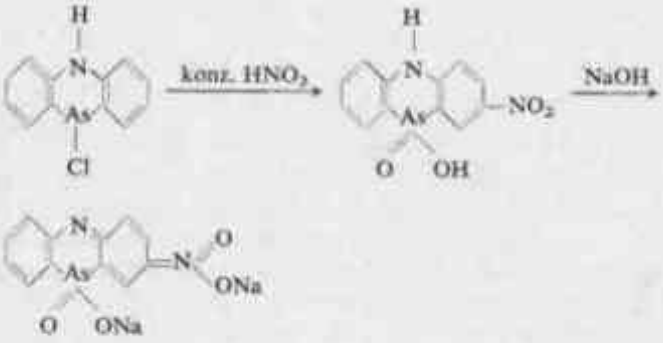
Nachweis von Diphenylzyanarsin

Die Anwesenheit von Diphenylzyanarsin in einer Probe kann durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und den Nachweis der abgespaltenen Zyangruppe nach einer der üblichen Methoden erkannt werden.

Nachweis von Adamsit (Diphenylaminchlorarsin)

a) Eine einfache Nachweismöglichkeit bietet die intensive Rotfärbung, die sich beim Übergießen einiger Kristalle der Probensubstanz (oder des Rückstands nach dem Eindampfen eines Extrakts) mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt. Die Natur des Farbprodukts ist nicht bekannt. Mit Brombenzylzyanid wird eine braunrote, mit BZ in der Wärme eine rote Färbung erhalten.

b) Hochempfindlich und spezifisch für Adamsit ist der Nachweis in der Form des intensiv rot gefärbten Natriumsalzes des Nitrierungsprodukts



(28.63)

Reagenzien:
Salpetersäure, konzentriert
Natronlauge, 30%ig

Arbeitsweise:
Zu einigen Kristallen des Kampfstoffs oder zum Rückstand, der nach Eindampfen von 5 bis 10 ml eines Lösungsmittelextrakts erhalten wurde, gibt man einen Tropfen Salpetersäure und dampft auf dem Wasserbad zur Trockene ein. Nach dem Abkühlen wird dem Rückstand ein Tropfen Natronlauge zugesetzt. Eine kirschrote Färbung zeigt Adamsit an.

Erfassungsgrenze:
Etwa 0,5 bis 1 µg Adamsit sind nachweisbar.

c) Umständlicher in der Ausführung ist ein Nachweis, der auf der Bildung von Diphenylamin bei Erwärmung mit Jodwasserstoffsäure beruht.

$$HN(C_6H_4)_2AsCl + 2HJ \rightarrow (C_6H_5)_2NH + AsClJ_2 \qquad (28.64)$$

Das Diphenylamin kann mit Wasserdampf abdestilliert und nach dem Prinzip des bekannten Nitratnachweises nach Zusatz von Nitrat und konzentrierter Schwefelsäure durch Blaufärbung erkannt werden. Auf der Diphenylaminreaktion beruht auch die Blaufärbung, die bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure, der etwas Salpetersäure zugesetzt wurde, zu Adamsit gebildet wird.

d) Ein Reagens, das aus gleichen Volumen 10%iger Silbernitratlösung und Eisessig zusammengesetzt ist, zeigt Adamsit spezifisch an. Unter Erwärmen auf dem Wasserbad bildet sich eine stabile grüngelbe Farbe, die noch bei 0,02 mg Adamsit sichtbar ist.

Unterscheidung der arsenhaltigen Kampfstoffe

Methyl-, Äthyl- und Phenyldichlorarsin sowie Diphenylchlorarsin, für die keine speziellen Nachweise bekannt sind, werden durch den charakteristischen Verlauf der allgemeinen Nachweise mit Schwefelwasserstoff, Quecksilber(I)-nitrat und Bougault-Reagens unterschieden (vgl. Tabelle 28.2), nachdem mit dem Reduktionsnachweis (vgl. Abschn. 28.4.1.1.) Arsen festgestellt wurde.

28.4.2. Quantitative Bestimmung

28.4.2.1. Reduktion zu Arsenwasserstoff

Über das allgemeine Prinzip dieses Verfahrens wurde bereits im Abschn. 28.4.1.1. bei der Beschreibung des qualitativen Nachweises berichtet. Vor der Reduktion ist in vielen Fällen eine Mineralisierung der Probensubstanz notwendig. Das trifft zu bei Vorliegen von nicht direkt reduzierbaren aromatischen Arsinen und bei der Bestimmung der Arsenkampfstoffe in Lebensmittelproben, vor allem in Fetten. Die Mineralisierung ist nach einer Reihe von Verfahren möglich, von denen das folgende, für die Untersuchung von Lebensmitteln geeignete, ausgewählt wurde [117].

Etwa 100 g des Untersuchungsmaterials werden zerkleinert und gründlich vermischt. Davon bringt man 2 bis 3 g in einen Kjeldahl-Kolben und versetzt mit 5 ml 30%igem Wasserstoffperoxid (Perhydrol). Nach etwa 10 min werden tropfenweise 10 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, und der Kolben wird mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt. Bei Bräunung des Kolbeninhalts wird das Erhitzen unterbrochen, abgekühlt, und nach Zugabe einiger Milliliter Wasserstoffperoxid wird weiter bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Das wiederholt man, bis bei 15 min dauerndem Kochen sich die Flüssigkeit nicht mehr bräunt. Bei Fetten kann der Aufschluß mehrere Stunden in Anspruch nehmen. Danach werden, ohne daß etwas im Kolbenhals hängenbleiben darf, 0,5 g Hydrazinsulfat zugesetzt. Nach nochmaligem halbstündigem Erhitzen wird dann der wieder abgekühlte Kolbeninhalt, in dem das

Tabelle 28.2 Unterscheidung der arsenhaltigen Kampfstoffe

Nr.	Kampfstoff	unterphosphorige Säure	Schwefelwasserstoff	Quecksilber(I)-nitrat	Ilosvay-Reagens	konzentrierte Schwefelsäure
1	Lewisit	weißer Niederschlag, später gelbbraun	weißer Niederschlag	weißer Niederschlag, langsam grau	rot	
2	Methyldichlorarsin	weißer bis gelbbrauner Niederschlag	gelblicher Niederschlag	grauer Niederschlag		
3	Äthyldichlorarsin	weißer bis gelbbrauner Niederschlag	gelbliches Öl	weißer Niederschlag, schnell grau		
4	Phenyldichlorarsin	weißer bis gelbgrüner Niederschlag	weißer Niederschlag	weißer Niederschlag		
5	Diphenylchlorarsin	nach Erhitzen weiße Trübung	(weiße Trübung)	(weißer Niederschlag)		
6	Diphenylcyanarsin	nach Erhitzen weiße Trübung	(weiße Trübung)	(weißer Niederschlag)		
7	Adamsit					rot

Die Reaktionen in Klammern sind erst nach einiger Zeit sichtbar.

Arsen in der 3wertigen Form vorliegt, für die Bestimmung benutzt. In gleicher Weise kann eine geringere Menge des isolierten Kampfstoffs oder der alkoholische Extrakt aus Lebensmitteln und Fetten behandelt werden.
Ein Verzicht auf die Reduktion des nach dem Aufschluß in der 5wertigen Form vorliegendes Arsens zur 3wertigen mit Hilfe des Hydrazinsulfats bedingt eine Verlangsamung der Reduktion zu Arsenwasserstoff und verlängert die Zeit bis zur Auswertung der Bestimmung auf mehr als das Doppelte.

Reagenzien:
Quecksilber(II)-bromidpapier (Filtrierpapier wird etwa 1 h mit 5%iger alkoholischer Lösung von $HgBr_2$ getränkt und an der Luft getrocknet, das Papier wird im Exsikkator über Phosphorpentoxid und vor Licht geschützt aufbewahrt)
Zink, granuliert, arsenfrei (wird vor der Verwendung 1 bis 2 min in eine 0,05%ige Kupfersulfatlösung gelegt und mit Wasser abgespült)

Schwefelsäure, 20%ig, arsenfrei
Bleiazetatwatte (Verbandwatte wird mit 5%iger Lösung von Bleiazetat getränkt und getrocknet)

Arbeitsweise:
In den Kolben einer Gutzeit-Apparatur (s. Bild 28.1) werden 10 ml der vorher auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllten Aufschlußlösung gegeben. Nach Zugabe von 20 ml Schwefelsäure wird mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Nachdem das untere Rohr des Aufsatzes mit einem lockeren Bausch Bleiazetatwatte und das obere Rohr mit einem Streifen Quecksilberbromidpapier beschickt wurde, gibt man 5 g Zink in den Kolben, setzt schnell den Aufsatz auf und stellt 1 h ins Dunkle. Die Auswertung erfolgt allgemein durch Vergleich mit einer Reihe von Papieren, die durch Reduktion von Arsentrioxidlösungen bestimmter Konzentrationen gebräunt wurden. Solche Papiere können bei Aufbewahrung im Dunkeln einige Zeit als Vergleichsskala benutzt werden. Die Länge der gefärbten Zone ist bei Verwendung von Papieren bestimmter Abmessung ein Maß für die Arsenmenge. Bei 2 mm Breite sind etwa folgende Werte gültig [70]:

2	5	9	11	13	14,5	16	18	20	22	mm
0,02	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,30	0,35	0,40	0,50	mg Arsen

Bei anderen Ausführungen des Aufsatzes zum Gutzeit-Apparat wird das Reagenzpapier in eine kalibrierte Öffnung eingespannt. Der runde Fleck wird mit den selbsthergestellten Vergleichspapieren oder mit einer gedruckten Farbskala verglichen. Die Durchführung eines Blindversuchs ist zur Überprüfung der Reagenzien (Zink, Schwefelsäure) auf Arsenfreiheit in jedem Fall ratsam. Nach diesem Verfahren können bis zu 1 µg Arsen bestimmt werden.
Eine sehr empfindliche und gut reproduzierbare Methode ist die kolorimetrische Bestimmung des entwickelten Arsenwasserstoffs mit Silberdiäthyldithiokarbamat [111].

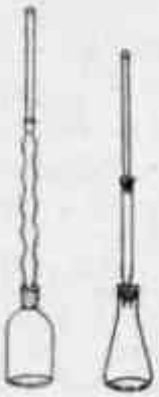


Bild 28.1 Apparate zur Arsenbestimmung nach GUTZEIT

Reagens:
0,5%ige Lösung von Silberdiäthyldithiokarbamat in frisch destilliertem Pyridin. Die Reagenzlösung ist, dunkel und kühl aufbewahrt, einige Monate haltbar.
Die Herstellung des Silbersalzes wird nach folgender Vorschrift vorgenommen: 2,25 g Diäthyldithiokarbaminsäure oder die umgerechnete Menge an Natriumsalz werden in 100 ml Wasser gelöst. Durch portionsweise Zugabe einer Silbernitratlösung (1,7 g $AgNO_3$ in 100 ml Wasser) wird das zitronengelbe Silbersalz gefällt, abfiltriert und nach dem gründlichen Waschen mit

Wasser im Vakuumexsikkator getrocknet. Danach wird das Salz im Dunkeln aufbewahrt.

Arbeitsweise:
Die Entwicklung des Arsenwasserstoffs erfolgt in der üblichen Weise. Der Entwicklungskolben wird durch ein Überleitungsrohr an ein Absorptionsgefäß angeschlossen, in dem sich ein abgemessenes Volumen (5 ml) der Reagenzlösung befindet. Nach 30 min wird die Extinktion der gebildeten Rotfärbung bei 540 nm gemessen. Die Auswertung erfolgt an Hand einer mit Arsentrioxid aufgestellten Eichkurve. Die Erfassungsgrenze der Methode liegt bei 0,05 µg Arsen.
Die Methode wird durch Antimonwasserstoff gestört, der mit dem Reagens ebenfalls eine Rotfärbung gibt. Schwefelwasserstoff gibt eine Schwarzfärbung. Durch das Einschieben eines Bausches Bleiazetatwatte in das Überleitungsrohr oder den Hals des Entwicklungskolbens kann diese Störung durch das Abbinden des Schwefelwasserstoffs als Bleisulfid verhindert werden.

28.4.2.2. Allgemeine jodometrische Bestimmung von arsenhaltigen Kampfstoffen

Bei diesem für die Bestimmung aller arsenhaltigen Giftstoffe anwendbaren Verfahren wird die Substanz mineralisiert und die gebildete Arsensäure jodometrisch titriert.
0,2 bis 0,3 g des Giftstoffs werden in einen Kjeldahl-Kolben eingewogen und nach Zusatz von 10 ml konzentrierter Schwefelsäure und 1 ml rauchender Salpetersäure 1 h zum Kochen erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 50 ml Wasser zugegeben, eingedampft und die Behandlung wie oben wiederholt. Nach erneutem Abkühlen werden nacheinander 10 ml Wasser, 2 g Kaliumjodid und, wenn ein Niederschlag vorhanden ist, weiteres Wasser bis zur Auflösung zugesetzt. Nach 30 min langem Stehen im Dunkeln wird das ausgeschiedene Jod mit 0,1normaler Natriumthiosulfatlösung titriert.
1 ml 0,1normaler Natriumthiosulfatlösung entspricht
8,043 mg Methyldichlorarsin
8,744 mg Äthyldichlorarsin
11,15 mg Phenyldichlorarsin
13,228 mg Diphenylchlorarsin
12,756 mg Diphenylcyanarsin
13,878 mg Diphenylaminchlorarsin.

28.4.2.3. Jodometrische Bestimmung von Methyl-, Äthyl- und Phenyldichlorarsin

Die Bestimmung beruht auf der Oxydation des Hydrolyseprodukts der Giftstoffe mit Jod zur Arsonsäure

$$RAsCl_2 + 4NaOH \rightarrow RAs(ONa)_2 + 2NaCl + 2H_2O \quad (28.65)$$

$$RAsO + J_2 + 2H_2O \rightarrow RAsO(OH)_2 + 2HJ \quad (28.66)$$

Arbeitsweise:
1 g des Giftstoffs wird in einen 100-ml-Maßkolben eingewogen und mit 20 ml Wasser und 15 ml 10%iger Natronlauge bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Nach dem Auffüllen auf 100 ml werden jeweils 25 ml in Erlenmeyer-Kolben pipettiert, mit 30 ml Wasser und 1 bis 2 Tropfen Phenolphthaleinindikator versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rosafärbung neutralisiert.
Nach dem Abkühlen werden 50 ml gesättigte Natriumbikarbonatlösung und 1 ml Stärkelösung zugegeben. Danach wird mit 0,1normaler Jodlösung bis zur Blaufärbung titriert.

1 ml 0,1normaler Jodlösung entspricht
8,043 mg Methyldichlorarsin
8,744 mg Äthyldichlorarsin
11,15 mg Phenyldichlorarsin

28.4.2.4. Jodometrische Bestimmung von Diphenylchlorarsin

Das Prinzip der Bestimmung ist ebenfalls die Hydrolyse und die Oxydation mit Jod zur Diphenylarsonsäure.

$$(C_6H_5)_2AsCl + J_2 + 2H_2O \rightarrow (C_6H_5)_2AsO(OH) + 2HJ + HCl \qquad (28.67)$$

Arbeitsweise:
0,2 bis 0,4 g des Kampfstoffs werden in einen Erlenmeyer-Kolben eingewogen und in 10 bis 15 ml Benzol oder Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 20 ml gesättigter wäßriger Natriumbikarbonatlösung wird mit 0,1normaler Jodlösung unter kräftigem Schütteln bis zur Violettfärbung des Lösungsmittels titriert. 1 ml der 0,1normalen Jodlösung entspricht 13,228 g Diphenylchlorarsin.

28.4.2.5. Kolorimetrische Bestimmung von Diphenylaminchlorarsin (Adamsit) [74]

Grundlage dieser Methode ist die im Abschn. 28.4.1.2. beschriebene Farbreaktion.

Reagens:
Mischung von 10% konzentrierter Salpetersäure und 90% Eisessig

Arbeitsweise:
0,2 bis 1 ml der Kampfstofflösung werden mit 0,5 ml Reagens und 10 ml 20%iger Natronlauge versetzt. Nach Auffüllen mit Wasser auf 20 ml wird die violette Färbung bei 530 nm kolorimetriert. Die Auswertung erfolgt nach einer Eichkurve, die mit 1 bis 8 µg Adamsit aufgenommen wurde.
1 bis 5 µg Adamsit können durch kolorimetrische Auswertung der bei Zusatz von Schwefelsäure zur azetonischen Lösung gebildeten orangegelben Suspension unter Zusatz eines Emulgators (Polyalkylglykoläther) bestimmt werden.

28.5. Zyanwasserstoff und Zyanhalogenide

Entsprechend ihrer Bedeutung als Giftstoffe und ihrer vielseitigen Verwendung in der chemischen Industrie und der Galvanotechnik sind für die Blausäure, ihre Salze und Verbindungen eine Vielzahl von Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung ausgearbeitet worden. Ein großer Teil der für Zyanwasserstoff und Zyanide beschriebenen Verfahren ist auf die analytische Erfassung der Zyanhalogenide anwendbar.

28.5.1. Qualitative Nachweisverfahren für Zyanwasserstoff und Zyanide

28.5.1.1. Berliner-Blau-Reaktion

Die Bildung des Berliner Blaus ist ein spezifischer Nachweis auf Zyanidionen.

$$Fe^{2\oplus} + 2CN^{\ominus} \rightarrow Fe(CN)_2 \tag{28.68}$$

$$Fe(CN)_2 + 4CN^{\ominus} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4\ominus} \tag{28.69}$$

$$Fe(CN)_6^{4\ominus} + 4Fe^{3\oplus} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6] \tag{28.70}$$

Arbeitsweise:
Einige Milliliter der Probenlösung werden bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt. Man gibt 2 bis 3 Tropfen 1%ige Eisen(II)-sulfatlösung zu, erhitzt und versetzt mit 2 bis 3 Tropfen 10%iger Eisen(III)-chloridlösung. Eine nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure sich bildende grünblaue bis blaue Färbung oder ein blauer Niederschlag zeigt Zyanide an. Die Grenzkonzentration liegt bei 0,02 mg/ml.

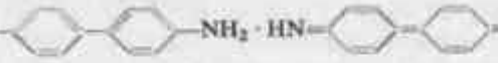
28.5.1.2. Nachweis mit Kupferazetat/Benzidinazetat [83]

Dieser sehr häufig angewandte Nachweis beruht auf der Erhöhung des Oxydationspotentials von Kupfer(II)-salzen gegenüber Benzidin durch die Bildung unlöslichen Kupfer(I)-zyanids.

$$Cu(Ac)_2 + 2HCN \rightarrow Cu(CN)_2 + 2HAc \tag{28.71}$$

$$2Cu(CN)_2 + H_2O \rightarrow Cu_2(CN)_2 + 2HCN + {}^1/_2O_2 \tag{28.72}$$

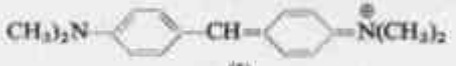
Benzidin wird zu einer merichinoiden blauen Verbindung oxydiert.



(28.73)

Das Nachweissystem wird vorwiegend als Papiertest (vgl. Abschn. 32.2.3.) oder in Nachweisröhrchen eingesetzt. Die Verwendung von o-Tolidin hat den Vorteil, daß die Reagenzlösung und auch die gebildete Färbung stabiler sind; dazu wird es leichter oxydiert. Die gleichen Vorteile hat der Ersatz des Benzidins durch Tetramethyldiami-

nodiphenylmethan (Methanbase oder Tetrabase). Es bildet sich eine blaue chinoide Verbindung oder ein Carboniumkation (I oder II). Da Benzidin eine stark kanzerogene Wirkung hat, sollte der Methanbase der Vorzug gegeben werden.



(I)

(II) (28.74)

Der Nachteil dieses Nachweises ist die Störung durch eine Vielzahl von Oxydationsmitteln.

28.5.1.3. Nachweis mit Natriumpikrat

Natriumpikrat ergibt mit Zyanwasserstoff das Natriumsalz der Isopurpursäure. Der Nachweis wird in Gegenwart von Alkali als Papiertest oder in Lösung ausgeführt. Man erhält eine rotbraune bis orangerote Verfärbung der gelben Lösung. Die Grenzkonzentration liegt bei 0,3 mg/ml. Reduzierende Substanzen stören den Nachweis.

28.5.1.4. Nachweis durch Bildung undissoziierter Schwermetallzyanide

Bei der Reaktion von Zyanwasserstoffsäure mit Quecksilber(II)-chlorid bildet sich eine äquivalente Menge Salzsäure und undissoziiertes Quecksilberzyanid.

$$HgCl_2 + 2HCN \rightarrow Hg(CN)_2 + 2HCl \qquad (28.75)$$

Die Salzsäure wird durch Indikatoren, wie Kongorot, Bromthymolblau oder Methylorange, nachgewiesen. Dieser Nachweis, bei dem auch Silbernitrat sowie Kupfer- und Palladiumsalze verwendet werden können, ist für Nachweispapiere und Röhrchen geeignet.

28.5.1.5. Demaskierung von Metallchelaten

1. Palladiumdimethylglyoxim
   Bei diesem Nachweis wird aus einer alkalischen Lösung des Natrium-Palladiumdimethylglyoxims (PdD_2) durch die Wirkung des Zyanids Dimethylglyoxim (D) demaskiert. Bei Zugabe von ammoniumsalzhaltiger Nickelchloridlösung fällt rotes Nickeldimethylglyoxim aus.

$$[PdD_2]^{2\oplus} + 4CN^{\ominus} \rightarrow [Pd(CN)_4]^{2\ominus} + 2D^{2\ominus} \qquad (28.76)$$

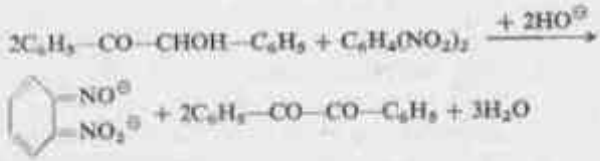
   Die Grenzkonzentration liegt bei 1 µg Zyanid/ml.

2. Kupfer(II)-oxinat

Das bei der Reaktion von Zyanidionen mit Kupfer(II)-oxinat demaskierte 8-Oxychinolin bildet mit zugesetztem Aluminiumsalz das fluoreszierende Aluminiumoxinat. Der Nachweis von 2,5 µg Zyanid ist möglich.

28.5.1.6. Nachweis durch katalytische Beschleunigung der Benzoinkondensation [84]

Die bekannte Benzoinkondensation wird durch Spuren Zyanid katalysiert. Durch Anwendung einer empfindlichen Farbreaktion auf das gebildete Benzoin mit o-Dinitrobenzol läßt sich diese Tatsache zum Nachweis von Mikromengen Zyanid benutzen.



$$2C_6H_5-CO-CHOH-C_6H_5 + C_6H_4(NO_2)_2 \xrightarrow{+\,2HO^{\ominus}}$$

$$\text{(Chinoid)}\begin{matrix}=NO^{\ominus}\\=NO_2^{\ominus}\end{matrix} + 2C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 + 3H_2O \qquad (28.77)$$

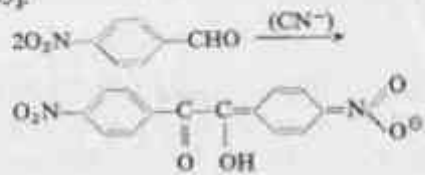
Reagens:

Benzaldehyd (0,5 ml werden mit 0,5 ml 25%iger Natronlauge und 4 ml Äthanol versetzt, das Reagens muß farblos sein und ist jeweils frisch herzustellen)

o-Dinitrobenzol, 5%ig in Benzol

Arbeitsweise:

In einem Mikroreagenzglas wird 1 Tropfen der Probenlösung mit 1 bis 2 Tropfen Benzaldehydlösung versetzt und 2 bis 5 min auf dem Wasserbad erhitzt. Man gibt einen Tropfen Dinitrobenzollösung zu und erhitzt weiter. Je nach der Konzentration an Zyanid bildet sich nach 1 bis 3 min eine mehr oder weniger intensive Violettfärbung. Es ist jeweils mit einem Blindversuch zu vergleichen. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,01 µg. In Anwesenheit von Sulfiden und von Verbindungen, die in alkalischer Lösung als Wasserstoffdonatoren wirken, kann der Nachweis nicht verwendet werden. Auf analoge Weise wird durch die katalytische Wirkung der Zyanidionen aus p-Nitrobenzaldehyd in Gegenwart von Alkali ein farbiges Azyloinkondensationsprodukt gebildet [85].

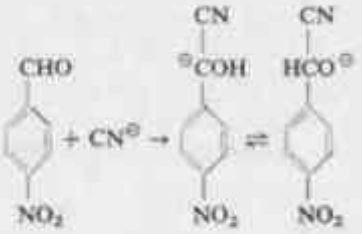


$$2O_2N-\text{(Chinoid)}-CHO \xrightarrow{(CN^-)}$$

$$O_2N-\text{(Chinoid)}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=\text{(Chinoid)}=N\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O^{\ominus}\end{matrix} \qquad (28.78)$$

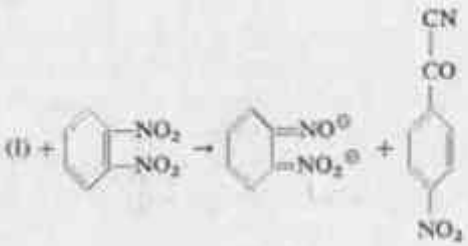
Eine weitere Empfindlichkeitssteigerung wurde von Guilbault und Kramer [86] durch gleichzeitige Verwendung von p-Nitrobenzaldehyd und o-Dinitrobenzol erreicht. Das aus Zyanid und p-Nitrobenzaldehyd gebildete Zyanhydrin reduziert o-Dinitrobenzol

zum blauen Dianion des o-Nitrophenylhydroxylamins. Da das Zyanidion bei dieser Reaktion zurückgebildet wird und erneut reagieren kann, erreicht der Nachweis eine sehr hohe Empfindlichkeit.

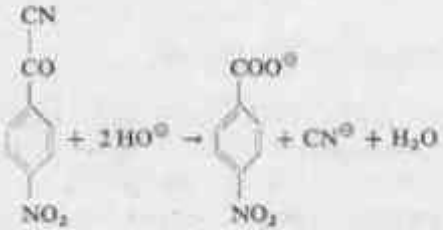


(28.79)

(I)



(28.80)

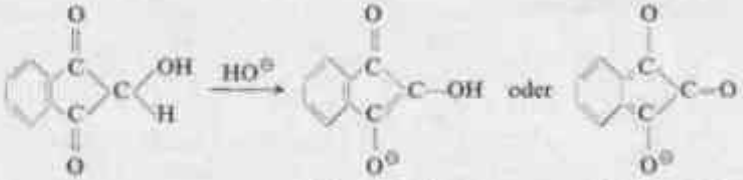


(28.81)

Reagenzien:
A. p-Nitrobenzaldehyd, 0,2 molar in Glykolmonomethyläther
B. o-Dinitrobenzol, 0,2 molar in Glykolmonomethyläther
C. Natronlauge, 0,5 molar

Arbeitsweise:
1 ml Probenlösung wird mit je 0,5 ml A und B und 0,2 ml C versetzt. Eine Purpurfärbung zeigt Zyanid an. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,01 µg Zyanid.
Durch Messung der Extinktion bei 560 nm kann das Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Zyaniden und von Kampfstoffen, die bei der Hydrolyse Zyanid abspalten, benutzt werden.
In analoger Weise reagiert Ninhydrin mit Zyanidionen. Das intermediär gebildete Zyanhydrin ergibt nach einem nicht völlig geklärten Reaktionsablauf 2-Oxy-1,3-

diketohydrinden, wobei die Zyanidionen zurückgebildet werden. Das 2-Oxy-1,3-diketohydrinden bildet in Abhängigkeit vom pH-Wert zwei verschieden gefärbte Anionen.



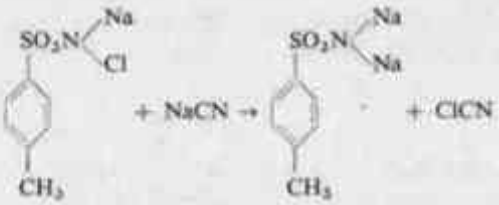
(28.82)

Reagenzien:
A. Kaliumnatriumkarbonat, 5%ig in Wasser
B. Ninhydrin, 5%ig in Äthanol.

Arbeitsweise:
1 ml der Probenlösung wird mit je 1 Tropfen A und B versetzt und durch Schwenken vermischt. In Abhängigkeit von der Zyanidkonzentration bildet sich sofort oder nach kurzem Stehen eine rote Färbung. Die Grenzkonzentration ist 0,1 µg/ml.
Bei Zugabe eines Tropfens einer 0,5%igen Lösung von o-Dinitrobenzol in Äthanol zum Reaktionsgemisch wird in gleicher Weise wie bei den vorstehend beschriebenen Nachweissystemen eine stabile violette Färbung erhalten, und 0,05 µg Zyanid/ml können nachgewiesen werden.

28.5.1.7. Nachweis durch Bildung von Zyanhalogenid

Eine der bedeutungsvollsten Nachweismöglichkeiten für Blausäure aber ist die Umwandlung durch Chloramine oder Bromwasser in Chlor- bzw. Bromzyan und die Anwendung des im Abschn. 28.5.2.1. beschriebenen Nachweissystems für Zyanhalogenide. Bei Verwendung von Bromwasser wird nach 1 bis 2 min der Überschuß durch Zusatz von arseniger Säure oder Phenollösung zerstört.



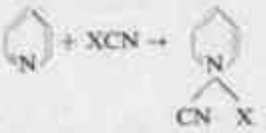
(28.83)

28.5.2. Qualitative Nachweisverfahren für Zyanhalogenide

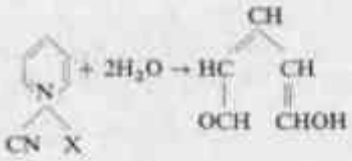
Ein Teil der für Zyanwasserstoff beschriebenen Verfahren ist auch für den Nachweis der Zyanhalogenide geeignet.

28.5.2.1. Reaktion mit Pyridin

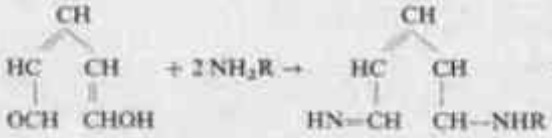
Die wichtigsten Nachweis- und Bestimmungsmethoden für Zyanhalogenide und, nach Umwandlung, für Zyanwasserstoff beruhen auf der Reaktion nach ZINCKE/KÖNIG [87]. Zyanhalogenide reagieren mit Pyridin und ähnlichen Verbindungen mit tertiärem Stickstoff unter Bildung von Glutakonaldehyd, der mit verschiedenen primären aromatischen Aminen zu Polymethinfarbstoffen (SCHIFFsche Basen) kondensiert. Für den Ablauf dieser Reaktion ist die Öffnung des Pyridinrings wesentlich. Sie erfolgt nach Addition des Zyanhalogenids und dem Wertigkeitswechsel des zyklischen Stickstoffatoms von drei auf fünf unter der hydrolysierenden Wirkung von Wasser.



(28.84)

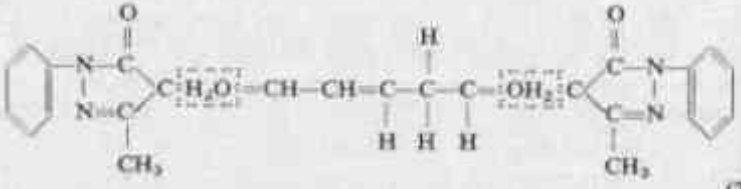


(28.85)



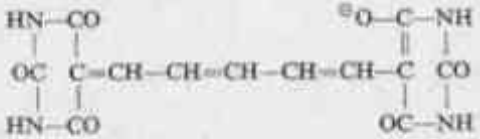
(28.86)

Nach diesem Prinzip ist eine Vielzahl von Methoden ausgearbeitet worden, wobei neben verschiedenen Varianten in den Versuchsbedingungen an Stelle des Pyridins noch Pikolin, Anabasin und 4-Benzylpyridin und als Amine Anilin, Benzidin, o-Tolidin, Toluidin, p-Phenylendiamin, Resorzin, Dimethyldihydroresorzin (Dimedon) und Barbitursäure verwendet wurden. Ein spezielles Reagens wird von EPSTEIN [36] verwendet. Er erhält durch die Kondensation des Glutakonaldehyds mit 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon ein blaues Produkt.



(28.87)

Das Verfahren ist auf verschiedene Weise modifiziert und empfindlicher gestaltet worden und ermöglicht die Bestimmung von 0,2 µg/ml. Das 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon kann durch Äthylazetondikarbonat oder Azetessigester ersetzt werden [88]. Vorwiegend werden von der Vielzahl der genannten Amine Benzidin, Dimedon und Barbitursäure [89] in Verbindung mit Pyridin benutzt. Die Verwendung des letztgenannten Reagens hat gegenüber Benzidin den Vorteil höherer Empfindlichkeit und besserer Beständigkeit der gebildeten Färbung. Die Empfindlichkeit gegen Störungen durch oxydierende Substanzen und nicht zuletzt die kanzerogene Wirkung des Benzidins sind weitere Gründe, es durch Barbitursäure oder andere geeignete Verbindungen zu ersetzen. Es bildet sich ein rotviolettes Kondensationsprodukt von Glutakondialdehyd mit 2 mol Barbitursäure:



(28.88)

Die praktische Ausführung des qualitativen Nachweises kann nach der im Abschnitt 28.5.3.2. beschriebenen Arbeitsweise für die photometrische Bestimmung erfolgen.

28.5.2.2. Unterscheidung der Zyanhalogenide

Eine Möglichkeit zur Unterscheidung der Zyanhalogenide ist durch ihr Verhalten gegenüber Reduktionsmitteln gegeben. In saurer Lösung wird Chlorzyan durch Jodid und Thiosulfat nicht reduziert, Bromzyan dagegen durch Thiosulfat rasch, durch Jodid und Sulfit langsam. Jodzyan wird durch alle Reduktionsmittel augenblicklich zum Zyanid reduziert.

28.5.3. Quantitative Bestimmung des Zyanwasserstoffs und der Zyanide

28.5.3.1. Titration mit Silbernitrat

Zyanid kann argentometrisch in neutraler Lösung nach MOHR, in saurer Lösung nach VOLHARD oder in alkalischer Lösung nach LIEBIG titriert werden. Bei dem letzteren Verfahren bewirkt der anfängliche Zyanidüberschuß das Inlösunggehen des Silberzyanids als komplexes Alkalisilberzyanid. Der erste Silberüberschuß ergibt eine Trübung, durch die der Endpunkt der Titration erkannt wird. Das klassische Verfahren ist durch die Verwendung des FEIGLschen Silberreagens Dimethylaminobenzylidenrhodanin [91] als Indikator für den Silberüberschuß verbessert worden.

Als Indikatoren für die argentometrische Zyanidbestimmung sind außerdem Diphenylkarbazid, Dithizon, Thiofluoreszein und Variaminblau verwendbar.

$$AgCN + KCN \rightarrow K[Ag(CN)_2] \tag{28.89}$$

$$K[Ag(CN)_2] + AgNO_3 \rightarrow 2AgCN + KNO_3 \tag{28.90}$$

Arbeitsweise [92]:
Die phenolphthaleinalkalische Zyanidlösung (30 bis 50 ml) wird mit 0,5 ml Indikator (30 mg Dimethylaminobenzylidenrhodanin in 100 ml Azeton gelöst) versetzt. Danach titriert man aus einer Mikrobürette mit 0,01normaler Silbernitratlösung, bis die ursprünglich gelbe Färbung einen rötlichen Ton erhält. 1 ml der Silbernitratlösung entspricht 0,52 mg Zyanidion. Die geringste bestimmbare Menge beträgt 0,02 mg Zyanid im Ansatz.

28.5.3.2. Kolorimetrische Bestimmung nach Umwandlung in Chlorzyan [89]

Die nachfolgend angegebene Methode ist eine der Varianten des im Abschn. 28.5.2.1. beschriebenen Reagenzsystems.

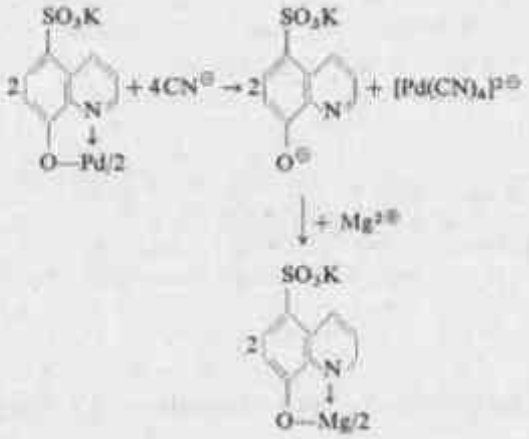
Reagenzien:
Chloramin, 1%ige wäßrige Lösung von Monochloramin-T (B)
Pyridin-Barbitursäure-Reagens
In einem 50-ml-Meßkolben werden 3 g Barbitursäure eingewogen und mit etwa 30 ml Wasser aufgeschlämmt, nach Zugabe von 15 ml Pyridin schüttelt man bis zur Auflösung der Barbitursäure, zuletzt gibt man 3 ml konzentrierte Salzsäure zu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf, das Reagens muß farblos sein.

Arbeitsweise:
20 ml der wäßrigen Probenlösung (vom pH 2 bis 10) werden mit 1 ml Chloraminlösung versetzt, geschüttelt, und nach 1 bis 2 min werden 3 ml Reagenzlösung zugegeben. Die rotviolette Färbung wird nach 8 min bei 570 nm photometriert. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve.
Mit dem qualitativen Nachweis, bei dem auch mit geringerem Probenvolumen im Reagenzglas gearbeitet werden kann, sind bis 0,01 µg Zyanid je Milliliter erkennbar. Thiozyanate und Oxime stören bei diesem Verfahren.

28.5.3.3. Fluorimetrische Nachweis- und Bestimmungsmethoden

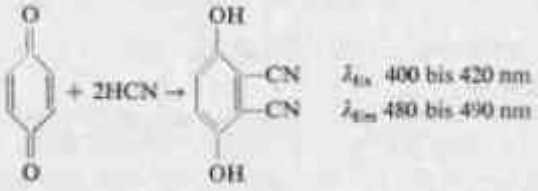
Geringste Mengen (bis 0,05 µg) Zyanwasserstoff lassen sich nach Umsetzung mit Chloramin-T zu Chlorzyan durch Reaktion desselben mit Nikotinamid in alkalischer Lösung zu einem stark fluoreszierenden Produkt bestimmen.
Die Demaskierung des Palladiumchelats von 8-Hydroxy-5-chinolinsulfonsäure durch Zyanid-

ionen kann durch Bildung des stark fluoreszierenden Chelats mit Magnesium zur Bestimmung geringer Zyanidkonzentrationen (0,02 µg) genutzt werden.



(28.91)

Die Bildung grün fluoreszierender Produkte erfolgt bei der Reaktion zwischen Zyanidionen und p-Benzochinon sowie verschiedenen anderen Chinonderivaten



(28.92)

Mit p-Benzochinon sind noch 0,2 µg, mit Benzochinonmonoximsulfonsäureester 0,5 µg Zyanid nachweisbar.

28.5.3.4. Sonstige kolorimetrische Methoden

Bei der Demaskierung des gelb gefärbten Palladiumchelats von 8-Hydroxy-7-jod-5-chinolinsulfonsäure durch Zyanidionen bildet sich bei Anwesenheit von Eisen(III)-ionen die blaue Farbe des Eisenkomplexes mit einem Absorptionsmaximum von 650 nm.
Es können noch 0,2 µg Zyanid bestimmt werden. Sulfidionen geben eine gleichartige Reaktion.
Bei einer indirekten Methode wird Quecksilberchlorid im Überschuß zur Zyanidlösung gegeben; die nicht komplex gebundenen Quecksilberionen geben mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin eine rote Färbung.
Eine für die kolorimetrische Bestimmung geeignete gefärbte Verbindung mit einem Absorptionsmaximum von 540 nm bildet sich bei der Reaktion von Zyaniden mit Chloranilsäure oder Quecksilberchloranilat.

28.5.4. Quantitative Bestimmung der Zyanhalogenide

Für die kolorimetrische Bestimmung sind die auf der Bildung von Polymethinfarbstoffen basierenden Verfahren geeignet (vgl. Abschn. 28.5.3.2.), wobei die Zugabe des Chloramins entfällt.

28.5.4.1. Bestimmung des Chlorzyans durch Reaktion mit Alkali

Die Probenlösung wird mit einem Überschuß an eingestellter Natronlauge versetzt. Aus der Gleichung ergibt sich, daß je 1 mol Chlorzyan 2 mol Natronlauge verbraucht werden.

$$ClCN + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaOCN + H_2O \qquad (28.93)$$

Die überschüssige Natronlauge wird dann mit Schwefelsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

28.5.4.2. Bestimmung des Bromzyans

Die Methode beruht auf der Reduktion des Bromzyans mit Natriumthiosulfat in saurer Lösung.

$$BrCN + 2S_2O_3^{2\ominus} + H^{\oplus} \rightarrow Br^{\ominus} + HCN + S_4O_6^{2\ominus} \qquad (28.94)$$

Arbeitsweise:
Die maximal 0,05molare Lösung von Bromzyan in 0,5normaler Schwefelsäure wird rasch mit dem gleichen Volumen 0,1normaler Thiosulfatlösung versetzt. Nach Zugabe von Stärkelösung wird 0,1normale Jodlösung bis zur Blaufärbung zugegeben, danach mit Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung titriert.

28.6. Halogenderivate der Kohlensäure

Den Militärchemiker wird vorwiegend das Problem des Nachweises des wichtigsten Vertreters dieser Giftstoffgruppe, des Phosgens, in der Luft interessieren. Einige Nachweispapiere, -kreiden und -röhrchen werden deshalb im Abschn. 32.2. beschrieben.

28.6.1. Qualitative Nachweisverfahren für Phosgen

28.6.1.1. Nachweis mit Anilinwasser

Bei der Reaktion von Phosgen mit Anilin bildet sich Diphenylharnstoff mit einem Schmelzpunkt von 235 °C.

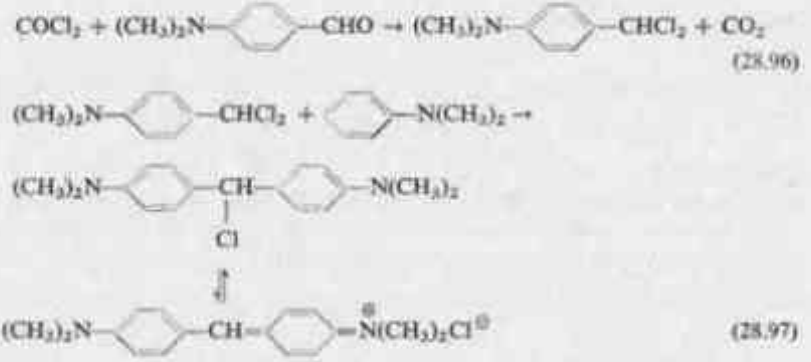
$$COCl_2 + 4C_6H_5NH_2 \rightarrow CO(NHC_6H_5)_2 + 2C_6H_5NH_2 \cdot HCl \qquad (28.95)$$

Reagens:
4 g Anilin werden mit 100 ml Wasser geschüttelt. Nach 1 h wird durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter filtriert, die Lösung mit etwas Diphenylharnstoff versetzt, geschüttelt und nochmals filtriert.

Arbeitsweise:
Die phosgenhaltige Luft wird in einer Waschflasche durch die Reagenzlösung gesaugt. Eine weiße Trübung oder ein Niederschlag zeigen Phosgen an. Die Grenzkonzentration liegt bei 0,05 mg/l.

28.6.1.2. Farbreaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylanilin [75]

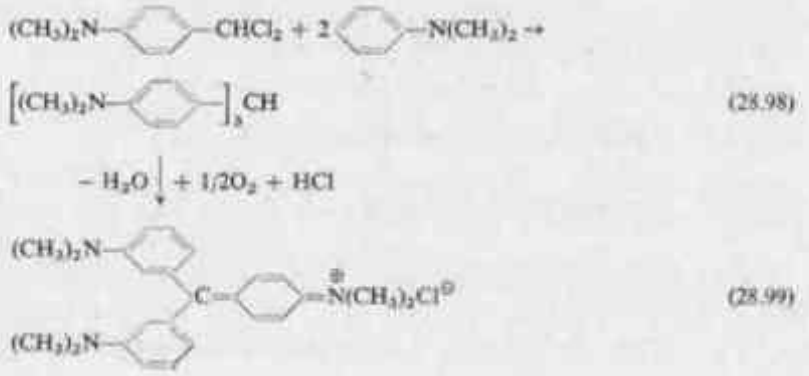
Bei dieser für Nachweisröhrchen geeigneten Reaktion kommt es wahrscheinlich zur Bildung eines blaugrünen Diphenylmethanfarbstoffs.



(28.96)

(28.97)

Zugleich scheint es durch eine Nebenreaktion zur Bildung der Leukobase des Kristallvioletts zu kommen, die durch Oxydation in Kristallviolett übergeht.

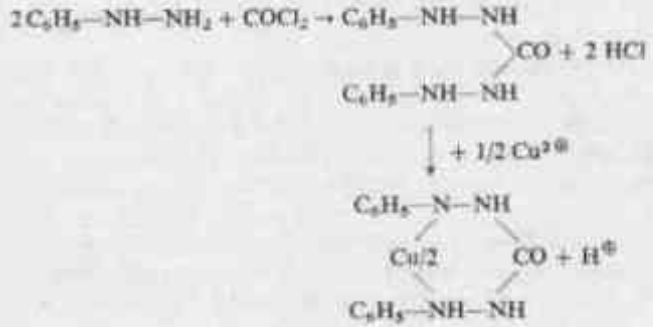


(28.98)

(28.99)

28.6.1.3. Nachweis durch Bildung mit Diphenylkarbazid [76]

Bei dieser Tüpfelreaktion bildet sich aus Phosgen und Phenylhydrazin Diphenylkarbazid, das mit Kupfersalzen einen intensiv violett gefärbten Innerkomplex gibt.



(28.100)

Reagenzien:
zimtsaures Phenylhydrazin
Kupfersulfat, 1%ige Lösung

Arbeitsweise:
In der Vertiefung einer Tüpfelplatte wird 1 Tropfen der Phosgenlösung (in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff) mit einem kleinen Körnchen des zimtsauren Phenylhydrazins gemischt. Nach 5 min wird 1 Tropfen Kupfersulfatlösung zugesetzt. Die Anwesenheit von Phosgen wird durch eine rotviolette bis rosa Färbung angezeigt.
Grenzkonzentration: 0,01 mg Phosgen je Milliliter Probenlösung sind erkennbar.

28.6.2. Quantitative Bestimmung

28.6.2.1. Jodometrische Bestimmung

Beim Absorbieren oder Auflösen von Phosgen in gesättigter azetonischer Natriumjodidlösung wird Jod ausgeschieden.

$$COCl_2 + NaJ \rightarrow 2\,NaCl + J_2 + CO \qquad (28.101)$$

Das verwendete Azeton muß einige Tage über Kalziumchlorid getrocknet werden, da die Reaktion des Phosgens mit dem Kaliumjodid nur in Abwesenheit von Wasser quantitativ verläuft.

Arbeitsweise:
Eine Ampulle mit etwa 0,4 g flüssigem Phosgen wird in einen sorgfältig getrockneten 500-ml-Kolben gelegt. Dazu gibt man 5 g Natriumjodid und 30 ml Azeton. Nach dem Verschließen des Kolbens wird die Ampulle durch schnelles Schwenken zerschlagen. Nach kräftigem Schütteln läßt man den Kolben 15 min im Dunkeln stehen und titriert dann das ausgeschiedene Jod

mit 0,1normaler Natriumthiosulfatlösung. Parallel wird der Thiosulfatverbrauch eines Blindversuchs bestimmt, der mit gleichen Mengen Jodid und Azeton angesetzt wird. Der Phosgengehalt wird wie folgt berechnet:

$$\%\ \text{Phosgen} = \frac{(A - B) \cdot 4{,}95 \cdot 100}{\text{Einwaage in Milligramm}}\ ;$$

A – Verbrauch der Probe an 0,1n $Na_2S_2O_3$ [ml]
B – Verbrauch des Blindversuchs an 0,1n $Na_2S_2O_3$ [ml]

Die Anwesenheit von im Phosgen gelöstem freiem Chlor verfälscht die erhaltenen Werte. Das freie Chlor wird bestimmt durch Auflösen des Phosgens in Sodalösung, nachfolgende Zugabe von Natriumjodid und Titration des nach Ansäuern ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat.
Bei der Bestimmung dampfförmigen Phosgens kann man vor der Absorption im Azeton freies Chlor und Chlorwasserstoff durch Waschen des Gasstroms mit konzentrierter Schwefelsäure und Durchleiten durch ein mit metallischem Antimon gefülltes Kalziumchloridröhrchen beseitigen.

28.6.2.2. Kolorimetrische Bestimmung mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin

Phosgen gibt bei der Reaktion mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin [118] ein gelb bis orange gefärbtes biquartäres Ammoniumsalz. Zur Ausführung der Bestimmung wird die phosgenhaltige Luft 1 min durch 6 ml einer Lösung von 20 mg 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin in Methylisobutylkarbinol geleitet. Nach 5 min wird bei 415 nm kolorimetriert. Die Eichkurve bildet im Bereich von 0,5 bis 5 µg/ml eine Gerade. Die Empfindlichkeit des Verfahrens liegt bei 0,1 bis 0,2 mg Phosgen je Kubikmeter Luft.
Mit gleicher Empfindlichkeit kann Phosgen in der Luft bestimmt werden, wenn als Reagens eine Lösung von 0,25 % 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin und 0,5 % N-Benzylanilin in Diäthylphthalat verwendet wird [194].

28.6.2.3. Weitere Bestimmungsmethoden für Phosgen

Die Reaktion des Phosgens mit Anilin in wäßriger Lösung ist quantitativ, und der Niederschlag von Diphenylharnstoff kann zur gravimetrischen Bestimmung gewogen werden.
Beim Überleiten eines phosgenhaltigen Luftstroms über Silberwolle bei 800 °C bildet sich neben Silberchlorid Kohlenmonoxid, das im Azotometer über Kalilauge aufgefangen und gemessen werden kann.
Bei der Reaktion mit Hexamethylentetramin bildet sich bis-Hexamethylenharnstoff.

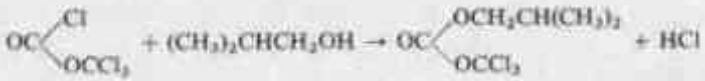
$$4(CH_2)_6NH + COCl_2 \rightarrow (CH_2)_6N \cdot CO \cdot N(CH_2)_6 + 2\,(CH_2)_6NH \cdot HCl \qquad (28.102)$$

Nach Wasserdampfdestillation aus alkalischer Lösung wird der Überschuß an Hexamethylentetramin unter Verwendung eines Mischindikators Methylrot/Methylenblau mit Lauge titriert.

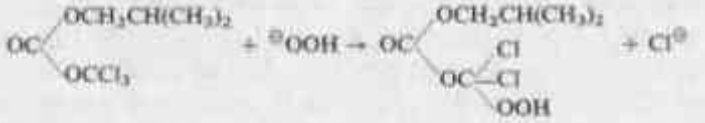
Chlor und Salzsäure stören die Bestimmung nicht. Einige ältere Bestimmungsmethoden beruhen auf der Titration des bei der Hydrolyse mit Natronlauge gebildeten Chlorids mit Silbernitrat oder der bei der Hydrolyse mit Wasser gebildeten Salzsäure mit Lauge.

28.6.2.4. Kolorimetrische Bestimmung des Diphosgens [77]

Bei der ausführlichen Beschreibung der Schönemann-Reaktion (28.1.1.1.) wurde darauf hingewiesen, daß auch Säurechloride diese Reaktion eingehen. Diese Tatsache läßt sich zur Bestimmung des Chlorkohlensäuretrichlormethylesters (Diphosgen) nutzen. Es werden reproduzierbare Ergebnisse erhalten, wenn der Kampfstoff in Isobutanol gelöst und diese für mehrere Stunden stabile Lösung für die nachfolgende Bestimmung verwendet wird. Es bildet sich in quantitativer Ausbeute Trichlormethylkohlensäureisobutylester, aus dem höchstwahrscheinlich die alkalische Wasserstoffperoxidlösung ein oder mehrere Chloratome unter Bildung von Peroxiden abspaltet. Diese bewirken dann die Oxydation des Amins.



(28.103)



(28.104)

Reagenzien:
o-Dianisidin, 1,2%ige Lösung in Azeton, die täglich frisch hergestellt wird
Natriumperborat, 0,25%ige Lösung in Wasser

Arbeitsweise:
Zu einem Gemisch von 2 ml o-Dianisidin und 3 ml Natriumperboratlösung gibt man 3 ml der Lösung des Kampfstoffs in wasserfreiem Isobutanol. Nach dem Vermischen wird nach 5 min im Kolorimeter bei 450 nm die Extinktion gegen einen Blindversuch gemessen. Die Auswertung erfolgt nach einer Eichkurve, die im Konzentrationsbereich von 2 bis 10 µg dem Beerschen Gesetz gehorcht. Zur Bestimmung höherer Konzentrationen (40 bis 120 µg) werden als oxydierbares Reagens 2 ml einer 0,25%igen Lösung von Indol in Azeton zugesetzt. Nach 10 min werden zum Lösen des gebildeten Indigos 15 Tropfen Anilin zugegeben; danach erfolgt die Messung der Extinktion bei 630 nm.

28.6.2.5. Weitere Bestimmungsmethoden für Diphosgen und Triphosgen

Analog zum Phosgen läßt sich Diphosgen durch Freisetzen von Jod aus azetonischer Natriumjodidlösung bestimmen; mit Triphosgen verläuft die Reaktion nicht stöchiometrisch.

(28.105)

Beide Giftstoffe reagieren mit Anilinwasser unter Bildung von Diphenylharnstoff, der gravimetrisch bestimmt werden kann. Der Umrechnungsfaktor ist entsprechend dem Verlauf der Reaktion 0,4661 für Diphosgen und Triphosgen.
In kaltem Wasser nur langsam, heißem jedoch schnell erfolgt die Hydrolyse der beiden Ester unter Abspaltung von 4 Äquivalenten Salzsäure bei Diphosgen oder 6 bei Triphosgen.

28.7. Psychotoxische Kampfstoffe (Psychogifte)

28.7.1. Indolderivate

28.7.1.1. Qualitativer Nachweis

Die für den qualitativen Nachweis der Mutterkornalkaloide beschriebenen Farbreaktionen können auch auf die militärchemisch interessanten Indolkörper angewandt werden.

Keller-Reaktion

Dieser Farbtest für Mutterkornalkaloide wurde ursprünglich ausgeführt, indem die Probensubstanz in Eisessig, der etwas Eisen(III)-chlorid enthielt, gelöst und diese Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet wurde. An der Grenzschicht der beiden Phasen bildete sich dann ein violett-blauer Ring. RIEDER und BÖHMER konnten nachweisen, daß der im Eisessig als Verunreinigung enthaltenen Glyoxylsäure die entscheidende Rolle im Mechanismus dieser Farbreaktion zukommt.

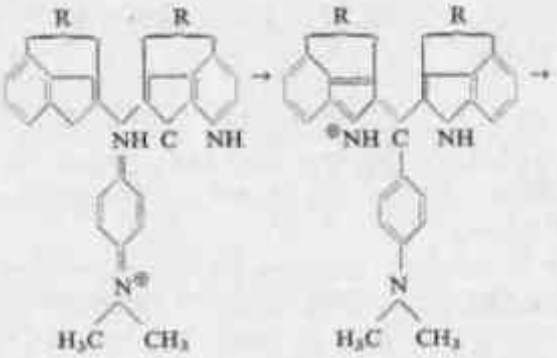
Reagens:
Eisessig, der 0,05% Eisen(III)-chlorid und 0,1% Glyoxylsäure enthält.

Arbeitsweise [106]:
Die Probensubstanz wird in 1 ml Reagens gelöst. Mit 1 ml konzentrierter Schwefelsäure (nitratfrei) wird vorsichtig unterschichtet, und nach 15 s wird durchgeschüttelt. LSD-25 (d-Lysergsäurediäthylamid) und andere Indolderivate, darunter Psilozybin, Dimethyltryptamin und Bufotenin, geben eine beständige Blaufärbung. Diese Nachweisreaktion zeichnet sich durch hohe Selektivität für Indolderivate mit freier 2-Stellung am Indolkern aus.

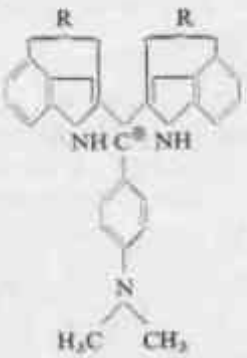
Farbreaktion nach van Urk/Smith [107]

Alle Mutterkornalkaloide geben mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in stark schwefelsaurer Lösung eine Blaufärbung. Ein Vergleich der Absorptionsspektren der Blaufärbungen, die einerseits bei der van-Urk-Smithschen Farbreaktion der Mutterkornalkaloide, andererseits bei der Reaktion von β-Indolylessigsäure mit p-Dimethylaminobenzaldehyd entstehen, läßt die nachstehenden Grenzformen für das blaue Farbsalz als wahrscheinlich erscheinen [108].

Die Farbreaktion ist spezifisch für α- und β-unsubstituierte Indolderivate und hat sich allgemein für den Nachweis des LSD durchgesetzt.



(28.105a)



Die Zusammensetzung der Reagenzlösung finden wir bei der Beschreibung der quantitativen Bestimmung (vgl. Abschn. 28.7.2.2.). 0,2 ml der alkoholischen Probenlösung werden mit 0,2 ml Wasser und unter Schütteln mit 1 ml der Reagenzlösung versetzt. Bei Anwesenheit von mehr als 5 µg LSD bildet sich eine Blaufärbung.

Nachweis durch UV-Licht

Alle Derivate der Lysergsäure sind in Lösung und auf Chromatogrammen durch die blaue Fluoreszenz im UV-Licht erkennbar. Das für diese Verbindungen charakteristische UV-Absorptionsspektrum, das durch ein flaches Maximum bei 316 bis 318 nm und ein Minimum bei 268 nm gekennzeichnet ist, gestattet allerdings keine Differenzierung zwischen den verschiedenen Derivaten.

28.7.1.2. Quantitative Bestimmung

Keller-Reaktion

Die photometrische Bestimmung erfolgt mit dem von Reiber und Böhmer [120] modifizierten Keller-Reagens.

Reagens:
40 ml einer 0,25%igen Lösung von glyoxylsaurem Natrium in Wasser, 0,165 ml einer 2%igen Eisen(III)-chloridlösung ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) und 60 ml konzentrierte Schwefelsäure werden unter Kühlung vermischt. Das Reagens ist, in dunkler Flasche aufbewahrt, etwa 2 Wochen haltbar.

Arbeitsweise:
Zu 0,5 ml der wäßrigen Lösung des Indolderivats (1 bis $3 \cdot 10^{-4}$ M) gibt man 3 ml Reagens. Nach dem Vermischen stellt man das Reaktionsgemisch 3 min in ein siedendes Wasserbad, läßt dann auf Zimmertemperatur abkühlen und mißt bei 650 nm (LSD-25) oder 540 nm (Psilozybin) die Extinktion. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve.

Van-Urk/Smith-Reaktion

Für die photometrische Bestimmung ist das von Allport und Cocking [109] standardisierte Reagens allgemein gebräuchlich.

Reagens:
125 mg p-Dimethylamidnobenzaldehyd werden in 100 ml 65%iger Schwefelsäure gelöst und mit 0,1 ml 5%iger Eisen(III)-chloridlösung versetzt. Das Reagens ist, im Dunkeln aufbewahrt, etwa 2 Wochen haltbar.

Arbeitsweise:
0,5 ml der alkoholischen Probenlösung werden mit 0,5 ml Wasser und unter Kühlung in einem Eisbad tropfenweise mit 2 ml Reagens versetzt. Nach einer Stunde Stehen im Dunkeln bei Raumtemperatur wird die Extinktion bei 550 nm gegen einen Blindversuch gemessen. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von 10 bis 60 µg LSD.

Fluorimetrische Bestimmung des LSD-25 [110]

Die Aufbereitung des Probenmaterials für dieses empfindlichste Bestimmungsverfahren geschieht auf folgende Weise:
20 ml des Probenwassers oder eines wäßrigen Extrakts werden nach Einstellung des pH-Wertes auf 8,5 bis 9 dreimal mit je 15 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformauszüge werden 5 min mit 5 ml 0,01normaler Salzsäure geschüttelt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, mit verdünnter Natronlauge alkalisiert und mit 10 bis 15 ml Chloroform extrahiert. Man verdampft das Lösungsmittel auf dem Wasserbad und löst den Rückstand in Methanol. Die methanolische Lösung wird auf eine mit Kieselgel beschichtete Platte aufgetragen, und die in der Lösung enthaltenen Substan-

zen werden dünnschichtchromatografisch getrennt. Als Laufmittel wird eine Mischung von Trichloräthan und Methanol (9:1) verwendet. Die im UV-Licht durch blaue Fluoreszenz sichtbaren LSD-Flecken werden mit Methanol eluiert. Zur quantitativen fluorimetrischen Messung wird mit monochromatischem UV-Licht der Wellenlänge 313 nm angeregt, das Fluoreszenzlicht wird bei 408 nm, in wäßriger Lösung bei 445 nm gemessen. Im Bereich von 0,01 bis 1 µg LSD/ml besteht eine lineare Abhängigkeit des Fluoreszenzlichts von der Konzentration.

28.7.2. Chinuklidylbenzilat (BZ)

BZ ist der Benzilsäureester des Chinuklidinols. Analytisch ist er erfaßbar durch bekannte Nachweismethoden für die Benzilsäure und für den tertiären Stickstoff.

28.7.2.1. Qualitativer Nachweis

Farbreaktion mit Schwefelsäure

Von Welch und Smith [114] wurde beobachtet, daß Benzilsäure beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure farbige Kationen bildet. Diese Tatsache kann zur Identifizierung des BZ bei Vorliegen fester Probensubstanz und zum Nachweis auf Dünnschichtchromatogrammen genutzt werden. Einige Kristalle der Probensubstanz werden in einer kleinen Porzellanschale mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und erwärmt. BZ bewirkt eine kräftige Rotfärbung. Zu beachten ist, daß Adamsit und das Alkaloid Veratrin gleichartige Färbungen geben.
Farbreaktionen werden auch mit weiteren schwefelsäurehaltigen Alkaloidreagenzien beobachtet. Mit Marquis Reagens (Formaldehyd-Schwefelsäure) und Meckes Reagens (Selenige Säure-Schwefelsäure) wird eine dunkelblaue, mit Fröhdes Reagens (Molybdat-Schwefelsäure) eine rotviolette Färbung erhalten.

Weitere Nachweismöglichkeiten

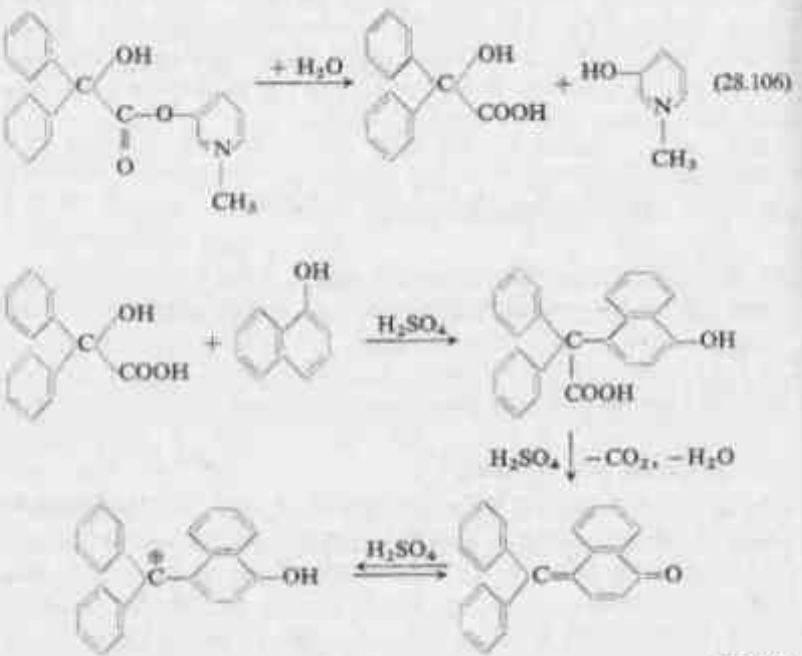
a) Dragendorff-Reagens bewirkt in Lösung eine orangerote Fällung, auf Chromatogrammen eine orange Färbung bei Vorliegen von BZ.
b) Die unter 28.7.2.2. beschriebene Naphthofuchson-Reaktion kann in gleicher Weise für den Nachweis genutzt werden. Die Grenzkonzentration liegt bei 5 µg/ml.

28.7.2.2. Quantitative Bestimmung

Kolorimetrische Bestimmung als Naphthofuchson

Die bei der alkalischen Hydrolyse des BZ erhaltene Benzilsäure kann nach einem von Kramer und Hackley [115] entwickelten Verfahren spektrophotometrisch bestimmt

werden. Benzilsäure kondensiert mit α-Naphthol in Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure zu einem Naphthofuchson-Farbstoff.



(28.107)

Das in einer Mischung von Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure purpurfarbene Hydroxytriarylmethyl-Kation hat einen hohen Extinktionskoeffizienten bei 558 nm.

Reagenzien:
Natronlauge, 0,05normal
α-Naphthol, 0,04 g in 250 ml konzentrierter Essigsäure gelöst.
Konzentrierte Schwefelsäure

Arbeitsweise:
5 ml der alkoholischen Probenlösung werden mit 0,5 ml Natronlauge versetzt und schonend zur Trockene eingedampft. Zum Rückstand werden 0,5 ml Naphtholllösung und 1 ml Schwefelsäure gegeben. Nach 5 Minuten wird mit Essigsäure auf 3,5 ml aufgefüllt und die Probe auf 25 °C temperiert. Die Extinktion wird bei 558 nm gegen einen Blindversuch gemessen, der mit den Reagenzien angesetzt wurde. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. Bei der qualitativen Auswertung entfällt das Auffüllen mit Essigsäure.

28.8. Nichtarsenhaltige reizerregende Kampfstoffe

28.8.1. Halogenierte Ketone

Für den Nachweis dieser Giftstoffe ist ein Reagens mit Vanillin geeignet.

Reagens:
0,1 g Vanillin wird in 7,5 ml konzentrierter Salzsäure gelöst, dazu werden vorsichtig 2,5 ml konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Das Reagens wird jeweils vor Gebrauch frisch hergestellt.

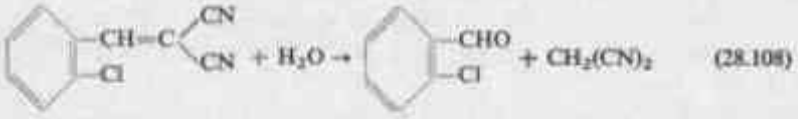
Arbeitsweise:
1 ml der Lösung des Kampfstoffs in Tetrachlorkohlenstoff wird mit 1 ml Reagens versetzt und geschüttelt. Es werden bei Anwesenheit der genannten aliphatischen Ketone folgende Färbungen beobachtet:

rot, allmählich blau	Brommethyläthylketon
rot, allmählich grünblau bis grünschwarz	Chlorazeton
grün	Bromazeton

Beim Erwärmen im Wasserbad verursachen Brommethyläthylketon und Chlorazeton schnelle Blaufärbung. Bei negativem Ausfall des Nachweises oder schwach gelblicher Färbung sind die drei Reizstoffe mit Sicherheit nicht vorhanden.

28.8.2. 2-Chlorbenzylidenmalondinitril (CS)

Die weiße kristalline Substanz ist leicht löslich in Azeton, Benzol und Chloroform, weniger gut in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther und kaum löslich in Wasser, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Wasser hydrolysiert die Verbindung nur langsam; die Zugabe von Laugen bewirkt eine starke Beschleunigung der Hydrolyse.



(28.108)

28.8.2.1. Qualitative Nachweisverfahren

Nachweis mit m-Dinitrobenzol

Arbeitsweise:
1 ml der alkoholischen Probenlösung wird mit 0,1 ml 1%iger m-Dinitrobenzollösung in Alkohol und 0,2 ml 30%iger wäßriger Kalilauge versetzt und erwärmt. Eine bei hohen Konzentrationen rotbraune, bei niedrigen Konzentrationen anfangs rotviolette,

dann orange Färbung zeigt 2-Chlorbenzylidenmalondinitril an. Die Grenzkonzentration beträgt 1 µg/ml. Chlorazetophenon, Brombenzylzyanid und Chlorazeton geben gleichartige Färbungen (s. Abschn. 28.8.3.1.).

Reaktion mit Chinonen

Die Farbreaktionen des 2-Chlorbenzylidenmalondinitrils mit verschiedenen Chinonen können zum Nachweis in Lösungen, auf Chromatogrammen und in der Luft mit Hilfe von Indikatorröhrchen genutzt werden. Mit p-Benzochinon wird eine blaue, mit Tetrachlorbenzochinon (Chloranil) eine blaugrüne, mit 1,2-Naphthochinon eine rotviolette und mit 1,4-Naphthochinon eine blauviolette Färbung erhalten.

Reagens:
1,2-Naphthochinon-4-sulfonsaures Natrium, 0,002%ig in Wasser.

Arbeitsweise:
1 ml der Probenlösung wird mit 0,5 ml Reagens und 1 Tropfen 1normaler Natronlauge versetzt. Eine rotviolette Färbung, die beim Ansäuern mit Essigsäure beständig bleibt, zeigt 2-Chlorbenzylidenmalondinitril an. Die Grenzkonzentration ist 0,001 mg/ml. Die durch höhere Konzentrationen Chlorazetophenon und Brombenzylzyanid bewirkten gleichartigen Färbungen verschwinden beim Ansäuern mit Essigsäure.

Nachweis mit Benzfurazonoxid [320]

Der Nachweis und die Bestimmung von CS ist durch die empfindliche Farbreaktion mit Benzfurazonoxid möglich. Die Reaktion entwickelt sich vermutlich unter Spaltung des heterozyklischen Ringes des Benzfurazonoxids durch die Bildung eines Additionsproduktes mit dem aktiven Wasserstoff im Malodinitril. Das farbige Reaktionsprodukt zeigt ein breites Absorptionsmaximum bei 580 nm.

Arbeitsweise:
1 ml der alkoholischen Probenlösung wird mit 0,1 ml 1%iger Benzfurazonoxidlösung in Äthanol und 0,5 ml 1 N Natronlauge versetzt. Bei quantitativen Bestimmungen wird anschließend mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Eine violette Färbung zeigt das Vorliegen von CS an. Die photometrische Messung erfolgt nach 20 bis 30 min bei 580 nm.
Das Reagens ist geeignet für den Nachweis von CS auf Papier- und Dünnschichtchromatogrammen und zur Anwendung als Tüpfeltest auf Reagenzpapier, wobei 0,5 µg/cm² nachweisbar sind.

Ultraviolett-spektralphotometrischer Nachweis

Auf Luftfilterpapier gesammeltes Aerosol kann ultraviolett-spektralphotometrisch bei 260 nm nachgewiesen werden [119].

28.8.2.2. Quantitative Bestimmung

Kolorimetrische Bestimmung mit Chloranil [113]

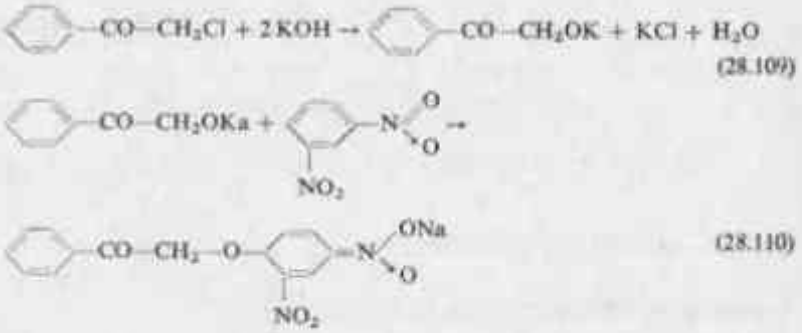
Die Extinktion der Färbung, die sich bei der Reaktion von CS oder seinem Hydrolyseprodukt Malonsäuredinitril mit Chloranil in Gegenwart von Ammoniak bildet, wird bei 680 bis 700 nm gemessen. Die Grenzkonzentration liegt für CS bei 2 µg/ml, für Malonsäuredinitril bei 1 µg/ml.

28.8.3. Chlorazetophenon

28.8.3.1. Qualitativer Nachweis

Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol

Eine allgemeine Nachweisreaktion für Verbindungen mit aktiver Methylgruppe, zu denen von den Kampfstoffen Chlorazetophenon und Brombenzylzyanid zählen, ist die Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol in Gegenwart von Alkali [78]. Die Erklärung für die Farbbildung ist höchstwahrscheinlich die chinoide Struktur im Salz einer Nitrolsäure.



(28.109)

(28.110)

Reagens:
m-Dinitrobenzol, 1%ige Lösung in Äthanol
Kalilauge, 30%ig.

Arbeitsweise:
1 ml der alkoholischen Probenlösung wird mit 0,5 ml Reagens und 3 bis 5 Tropfen alkoholischer Kalilauge versetzt. Eine rotviolette Färbung zeigt Chlorazetophenon und 2-Chlorbenzylidenmalondinitril an. Brombenzylzyanid wird durch eine rotbraune, Chlorazeton durch eine rote Färbung der Lösung nachgewiesen. Bei negativem Ausfall der Probe sind diese Giftstoffe mit Sicherheit nicht anwesend. Eine Unterscheidung ist durch Ansäuern des Reaktionsgemischs mit Essigsäure möglich. Die durch Chlorazetophenon bewirkte Färbung verschwindet sofort; bei Vorliegen des Reizstoffes CS bleibt die Färbung bestehen. Grenzkonzentration: 0,001 mg Chlorazetophenon pro Milliliter sind erkennbar.

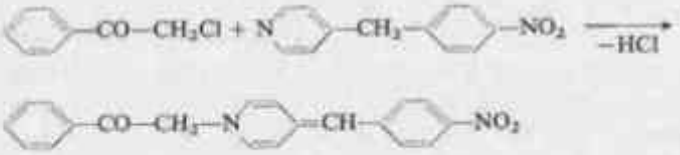
Nitrierung zu Dinitrobenzoesäure

Mittels Nitriersäure läßt sich Chlorazetophenon zu Dinitrobenzoesäure nitrieren. Diese ist nach Reduktion in Form der farbigen Ammonsalze der Diaminobenzoesäure nachweisbar [79].

Arbeitsweise:
Im Reagenzglas werden einige Kristalle der Substanz mit 0,5 bis 1 ml konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz weniger Kristalle Kaliumnitrat übergossen und kurzzeitig bis zur Entwicklung brauner Dämpfe mit dem Brenner erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Mischung in ein kleines Becherglas mit 2 bis 3 ml Wasser gegossen und mit 10 ml 15%igem Ammoniak und einer Spatelspitze Hydroxylaminhydrochlorid versetzt. Chlorazetophenon wird durch eine rotbraune bis rote Färbung erkannt. Eventuell muß kurz auf dem Wasserbad erwärmt werden.

Nachweis mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin [80]

Mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin bildet Chlorazetophenon in äthanolischer Lösung und unter Zusatz von Dimethylformamid eine rote Färbung, deren Entstehung durch die folgende Reaktion erklärt wird.

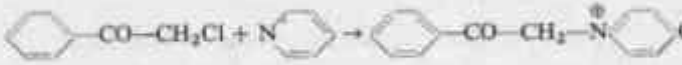


(28.111)

28.8.3.2. Quantitative Bestimmung

Kolorimetrische Bestimmung mit Pyridin [80]

Mit Pyridin reagiert Chlorazetophenon unter Bildung des gelb gefärbten Phenazylpyridiniumchlorids.

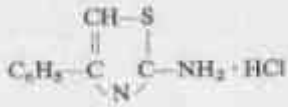


(28.112)

Das in der Luft als Dampf oder Aerosol enthaltene Chlorazetophenon wird in einer Pyridin-Dimethylformamid-Mischung absorbiert. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad bewirkt man die Farbbildung. Der Zusatz von Piperidin stabilisiert die Färbung, die nach 15 min bei 450 nm kolorimetriert wird. Die Eichkurve bildet im Konzentrationsbereich von 1 bis 25 µg/ml eine Gerade. Bei Absorption aus 10 l Luft lassen sich noch 0,6 mg/m³ erfassen.

Reaktion mit Thioharnstoff [80]

Möglichkeiten zur Bestimmung des Chloracetophenons sind durch die Reaktion mit Thioharnstoff, die unter Bildung des Hydrochlorids des 2-Amino-5-Phenylthiazols verläuft, gegeben.



(28.113)

Die quantitativ verlaufende Reaktion kann durch maßanalytische Bestimmung der Salzsäure oder durch Kolorimetrie des bei der Kupplung mit Diazo-p-Nitranilin entstehenden Farbprodukts ausgewertet werden.

Abspaltung von Chlor mit Natriumsulfid

Beim Erwärmen von Chloracetophenon in alkoholischer Lösung mit Natriumsulfid wird Chlorid gebildet, das argentometrisch nach VOLHARD bestimmt wird. Es ist notwendig, vor der Titration die störenden Sulfidüberreste durch Kochen nach dem Ansäuern und Oxydation mit Wasserstoffperoxid zu beseitigen.

$$2\,C_6H_5{-}CO{-}CH_2Cl + Na_2S \rightarrow (C_6H_5CO{-}CH_2)_2S + 2\,NaCl \qquad (28.114)$$

Reaktion mit Natriumphenolat

Bei der stöchiometrisch verlaufenden Reaktion mit Natriumphenolat wird Natriumchlorid gebildet, das gleichfalls argentometrisch nach VOLHARD titriert wird.

$$C_6H_5{-}CO{-}CH_2Cl + NaOC_6H_5 \rightarrow C_6H_5{-}CO{-}CH_2OC_6H_5 + NaCl \qquad (28.115)$$

28.8.4. Brombenzylzyanid

28.8.4.1. Qualitative Nachweisverfahren

Abspaltung von Zyanid

Beim Schmelzen mit Alkalihydroxid oder bei Behandlung mit alkoholischer Alkalilauge in der Kälte spaltet Brombenzylzyanid Zyanid ab, das mit den üblichen Verfahren (vgl. Abschn. 28.5.) nachgewiesen werden kann. Sehr geeignet ist die Berliner-Blau-Reaktion.

Reaktion mit o-Dinitrobenzol

Brombenzylzyanid gibt in Gegenwart von Alkali mit o-Dinitrobenzol eine Farbreaktion, die zum empfindlichen Nachweis genutzt werden kann.

Reagenzien:
o-Dinitrobenzol, 1%ig in Äthanol
Kalilauge, 30%ig

Arbeitsweise:
1 ml der alkoholischen Probenlösung wird mit 0,5 ml o-Dinitrobenzollösung und 1 Tropfen Kalilauge versetzt. Brombenzylzyanid bewirkt eine violette Färbung, die beim Ansäuern mit Essigsäure verschwindet.
Die Grenzkonzentration liegt bei 0,001 mg/ml. Chlorazetophenon reagiert in gleicher Weise (Grenzkonzentration ist 0,05 mg/ml), während o-Chlorbenzylidenmalondinitril eine orange Färbung bewirkt, die beim Ansäuern mit Essigsäure bestehen bleibt.

Verseifung zu Ammoniak

Brombenzylzyanid wird in der Wärme sowohl durch alkoholische Alkalilaugen als auch durch Säuren unter Bildung von Ammoniak verseift.

$$2\,C_6H_5CHBrCN + 4\,KOH \rightarrow C_6H_5{-}C(=C_6H_5){-}COOK + 2\,KBr + 2\,NH_3 \quad (28.116)$$

$$C_6H_5CHBrCN + 2\,H_2O + HCl \rightarrow C_6H_5CHBr{-}COOH + NH_4Cl \quad (28.117)$$

Mit Neßlers Reagens kann der Ammoniak nachgewiesen werden. Da Ammoniak in der alkalischen Lösung flüchtig ist, empfiehlt sich die Verseifung mit Säure, die durch Einengen der alkoholischen Probenlösung, nach Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Salzsäure, bis zur Trockene bewirkt wird. Der Rückstand wird mit etwas verdünnter Natronlauge aufgenommen, und nach Zusatz von Neßler-Reagens wird Brombenzylzyanid durch eine hellbraune Färbung oder einen Niederschlag gleicher Farbe erkannt.
Beim Ansäuern der Reaktionsmischung nach der alkalischen Verseifung bildet sich ein kristalliner Niederschlag von Diphenylmaleinsäureanhydrid, dessen Schmelzpunkt bei 156 °C liegt.

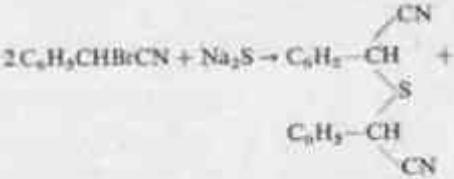
Weitere Nachweismöglichkeiten

Bei Erwärmung einiger Kristalle des Kampfstoffs mit konzentrierter Schwefelsäure bildet sich eine braunrote Färbung unbekannten Ursprungs, die von der mit Adamsit erhaltenen karminroten Nachweisfärbung deutlich unterscheidbar ist. Der Reizstoff Xylylbromid wird durch eine rote Färbung angezeigt.
Beim Erwärmen des Kampfstoffs mit einer Natriumpikratlösung, die durch Lösen von 0,5 g Pikrinsäure in 100 ml 2normaler Natronlauge erhalten wurde, bildet sich eine Rotfärbung. Sie beruht auf der Bildung des Natriumsalzes der Isopurpursäure und wird mit allen Zyanid abspaltenden Kampfstoffen, so auch mit Diphenylzyanarsin und Tabun, erhalten.

28.8.4.2. Quantitative Bestimmung

Reaktion mit Natriumsulfid

Bei der quantitativ verlaufenden Reaktion mit Natriumsulfid in alkoholischer Lösung wird unter Bildung von Bis-(Phenylazetonitril)-thioäther das Brom als Bromid abgespalten, das argentometrisch nach VOLHARD titriert werden kann.



$$2\,C_6H_5CHBrCN + Na_2S \rightarrow C_6H_5-CH(CN)-S-CH(CN)-C_6H_5 + 2\,NaBr \qquad (28.118)$$

Der Sulfidüberschuß muß vor der Titration durch Kochen der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung und Oxydation des restlichen Schwefelwasserstoffs mit Wasserstoffperoxid beseitigt werden.

28.8.5. Trichlornitromethan (Chlorpikrin)

28.8.5.1. Qualitative Nachweisverfahren

Reduktion zu Nitrit

Nach ALEXEJEWSKI wird Chlorpikrin durch Behandlung mit metallischem Kalzium oder Natriumamalgam zu Nitrit reduziert.

$$CCl_3NO_2 + 8\,H \rightarrow HNO_2 + 3\,HCl + CH_4 \qquad (28.119)$$

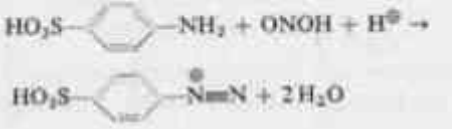
Auch bei der Reaktion mit Natriumäthylat, mit methanolischer Kaliumjodidlösung oder mit Alkalilauge in Gegenwart von Wasserstoffperoxid bildet sich Nitrit.

$$CCl_3NO_2 + 4\,C_2H_5ONa \rightarrow C(OC_2H_5)_4 + 3\,NaCl + NaNO_2 \qquad (28.120)$$

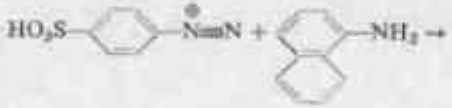
$$CCl_3NO_2 + 4\,KJ \rightarrow CJ_4 + 3\,KCl + KNO_2 \qquad (28.121)$$

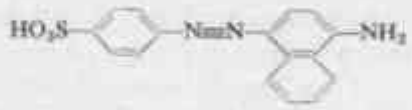
$$CCl_3NO_2 + 6\,NaOH \xrightarrow{(H_2O_2)} Na_2CO_3 + 3\,H_2O + 3\,NaCl + NaNO_2 \qquad (28.122)$$

Der Nachweis des gebildeten Nitrits erfolgt mit dem Reagens nach GRIESS, das α-Naphthylamin und Sulfanilsäure enthält. Die Sulfanilsäure wird in saurer Lösung durch Nitrit diazotiert, das Diazoniumsalz kuppelt mit dem Amin zu einem roten Azofarbstoff.



$$HO_3S-C_6H_4-NH_2 + ONOH + H^{\oplus} \rightarrow HO_3S-C_6H_4-N^{\oplus}{\equiv}N + 2\,H_2O \qquad (28.123)$$





(28.124)

Reagenzien:
Zur Reduktion
Natriumamalgam, 8%ig
metallisches Kalzium
metallisches Natrium
gepulverte Devarda-Legierung oder Kaliumjodid, gesättigt in Methanol

GRIESS-Reagens

Lösung A (0,1 g Sulfanilsäure wird in 100 ml 30%iger Essigsäure gelöst)
Lösung B (0,03 g α-Naphthylamin kocht man mit 70 ml Wasser auf, filtriert oder dekantiert vom ungelösten Rückstand und versetzt mit 30 ml Eisessig)

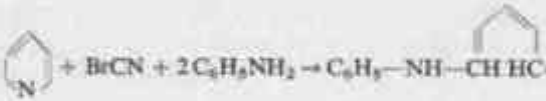
Vor Gebrauch werden gleiche Teile beider Lösungen gemischt.

Arbeitsweise:

5 ml der alkoholischen Kampfstofflösung werden mit einem der Reduktionsmittel versetzt. Nach Beendigung der Reduktion wird mit Essigsäure angesäuert. Eine nach Zusatz von 1 bis 2 ml GRIESS-Reagens gebildete Rotfärbung zeigt Chlorpikrin an.

Reaktion zu Bromzyan [81]

Chlorpikrin wird durch Kaliumzyanid in Gegenwart von Kaliumbromid in alkoholischer Lösung zu Tetradinitrokaliumäthan und Bromzyan umgesetzt. Das gebildete Bromzyan reagiert mit Pyridin und Anilin unter der Bildung eines roten Polymethinfarbstoffs. Weitere Angaben über den Mechanismus dieser Reaktion finden wir bei der Beschreibung der Nachweisverfahren für Zyanhalogenide (s. Abschn. 28.5.2.1.).



(28.125)

Reagenzien:
Je 0,5 g Kaliumbromid und Kaliumzyanid werden in 8 ml Wasser gelöst und die Lösung mit Äthanol auf 20 ml aufgefüllt.

Pyridin
Anilinhydrochlorid, 10%ige Lösung in Wasser
Das fertige Reagens wird jeweils kurz vor Gebrauch durch Vermischen von 2 Teilen der Kaliumbromid-Zyanid-Lösung und je 1 Teil Pyridin und Anilinhydrochloridlösung hergestellt.

Arbeitsweise:
Für den Nachweis in der Luft wird diese durch eine mit dem Reagens gefüllte Waschflasche gesaugt. Chlorpikrin wird je nach Konzentration durch eine gelbe, orange oder rote Färbung angezeigt. Es wird eine Empfindlichkeit von 0,3 bis 0,4 mg/l Luft erzielt.
Zum Nachweis des Chlorpikrins in Wasser oder in alkoholischen Extrakten wird wie folgt gearbeitet:
1 ml der Probenlösung wird mit 0,5 ml der KBr—KCN-Lösung und mit 0,5 ml einer Mischung von 2 ml Pyridin, 0,2 ml Azetessigsäureäthylester und 8 ml Wasser versetzt. Eine orangerote Färbung zeigt Chlorpikrin an. Die Grenzkonzentration ist 0,001 mg/ml.

Weitere Nachweismöglichkeiten

Läßt man die zu untersuchende Luft durch eine alkoholische Lösung von Thiophenol strömen, bildet sich bei Anwesenheit von Chlorpikrin eine weiße Trübung oder eine Opaleszenz, die von gebildetem Diphenyldithioäther herrührt. Eine Konzentration von 0,06 mg/l kann nach Durchsaugen von 2 l Luft nach 3 bis 4 min erkannt werden.
Eine 10%ige Lösung von Dimethylanilin in Benzol zeigt beim Durchsaugen chlorpikrinhaltiger Luft eine Farbänderung von Gelb nach Rot. Durch Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffperoxid und Erwärmen wird die Färbung verstärkt.
Mit Kaliumsalzen von Merkaptanen reagiert Chlorpikrin unter Bildung unlöslicher Kondensationsprodukte. Diese Reaktion kann zum Nachweis genutzt werden, indem man die zu untersuchende Luft durch eine alkoholische Lösung des Kaliumsalzes des Dithioäthylenglykols strömen läßt und einen gelblichen Niederschlag erhält.
Einige Tropfen Kampfstoff oder alkoholischen Extrakt kocht man mit 2 ml 5%iger alkoholischer Kalilauge und gibt einen Kristall Thymol oder Resorzin zu. Bei Anwesenheit von Chlorpikrin erhält man mit Thymol eine Gelb-, mit Resorzin eine Rotfärbung. Die mit Thymol erhaltene Gelbfärbung geht bei Zusatz von Schwefelsäure in Rotviolett über.

28.8.5.2. Quantitative Bestimmung

Argentometrische Bestimmung nach Zersetzung zu Chlorid

Die Zersetzung kann nach mehreren Methoden erfolgen. Neben den Reaktionen mit alkoholischen Alkalilaugen und Alkalialkoholaten bildet sich auch bei der Umsetzung mit Natriumsulfit und mit Natriumperoxid in stöchiometrischer Menge Chlorid.

$$CCl_3NO_2 + 3\ Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow CHNO_2(SO_3Na)_2 + 3\ NaCl + NaHSO_4 \qquad (28.126)$$

Von Vorteil ist die Verwendung von Natriumperoxid, das gleichzeitig alle entstehenden farbigen organischen Verbindungen zu farblosen oxydiert, wodurch die Endpunktbestimmung der Volhard-Titration erleichtert wird.

Arbeitsweise:
In eine Lösung von 1,5 g Natriumperoxid in 50 ml 50%igem Äthanol wird die Einwaage von 0,1 bis 0,2 g Kampfstoff gegeben. Am Rückflußkühler wird bis zur Entfärbung gekocht, wozu

etwa 1,5 bis 2 h benötigt werden. Nach Zusatz von 20 ml 2normaler Natronlauge wird ohne Kühler nochmals 30 min gekocht. Die abgekühlte Lösung wird mit 30 ml 2normaler Salpetersäure angesäuert, danach mit dem üblichen Verfahren nach VOLHARD das Chlorid bestimmt.

Kolorimetrische Bestimmung als Zyanhalogenid

In Anlehnung an das beschriebene qualitative Nachweisverfahren wurden zwei kolorimetrische Methoden für die Bestimmung des Chlorpikrins im Wasser und in der Luft entwickelt [82].

Bestimmung im Wasser

Reagens:
50 ml Pyridin, 50 ml Methanol und 0,6 g Kaliumzyanid werden unter Eiskühlung 30 min geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des ungelösten Kaliumzyanids fügt man 0,1 g Phloroglurin hinzu. Das Reagens ist jeweils frisch zu bereiten und in brauner Flasche aufzubewahren.

Arbeitsweise:
5 ml der Wasserprobe werden zweimal mit je 3 ml Ligroin ausgeschüttelt. Zum vereinigten Extrakt gibt man 2 ml Reagens. Nach 5 min wird die gebildete rotviolette Färbung bei 535 nm gegen einen Blindversuch kolorimetriert.
Die Grenzkonzentration beträgt 0,004 mg/ml Wasser.

Bestimmung in der Luft

Reagens:
30 ml Pyridin, 70 ml Methanol und 0,4 g Kaliumzyanid werden unter Eiskühlung 30 min geschüttelt und nach dem Abfiltrieren des ungelösten Zyanids mit 0,8 g Dimedon (5,5-Dimethyldihydroresorzin) versetzt.

Arbeitsweise:
Man saugt die zu untersuchende Luft langsam (2 l in 15 min) durch eine mit 5 ml Methylglykol gefüllte Waschflasche. Nach Zugabe von 2 ml Reagens wird 5 min in einem siedenden Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen die gebildete orange bis rote Färbung bei 490 nm kolorimetriert. Die Grenzkonzentration beträgt 0,4 µg/ml Lösung.

28.9. Kohlenmonoxid

Das starke Reduktionsvermögen des Kohlenmonoxids bildet die Grundlage für die meisten Nachweis- und Bestimmungsmethoden.

28.9.1. Reduktion von Palladiumchlorid

Kohlenmonoxid reduziert Palladiumchlorid unter Bildung von elementarem Palladium.

$$Pd^{2\oplus} + CO + H_2O \rightarrow Pd + CO_2 + 2\,H^{\oplus} \qquad (28.127)$$

Ein mit Palladiumchlorid imprägniertes Reagenzpapier färbt sich bei Anwesenheit von nur 0,01 bis 0,03% Kohlenmonoxid in der Luft grau bis schwarz.

Wesentlich empfindlicher wird der Nachweis durch zusätzliche Verwendung von Phosphormolybdänsäure. Während Kohlenmonoxid mit Phosphormolybdänsäure sonst nur sehr langsam reagiert, bildet sich bei Anwesenheit von Palladiumchlorid sofort Molybdänblau. Die Erklärung ist in der Adsorption und damit Aktivierung des Kohlenmonoxids durch das gebildete Palladium zu finden. Durch diese heterogene Katalyse wird die Reaktion beschleunigt.

$$2\,MoO_3 + CO \rightarrow Mo_2O_5 + CO_2 \qquad (28.128)$$

Dieses Reagenzsystem kann in Nachweisröhrchen oder als Tüpfelreaktion für den Nachweis von Kohlenmonoxid, das bei der Zersetzung bestimmter organischer Verbindungen mit sirupöser Phosphorsäure oder der Metallkarbonyle mit konzentrierter Schwefelsäure gebildet wird, verwendet werden.

Reagens:
0,02 g Palladiumchlorid werden mit 2 Tropfen konzentrierter Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 2 ml mit 8 ml einer kalt gesättigten Lösung von Phosphormolybdänsäure in Wasser gemischt [90, S. 331].

Arbeitsweise:
Ein Tropfen der Reagenzlösung wird an einem Glasstab oder am Stopfen in das Zersetzungsgefäß gebracht. Nach erfolgter Einwirkung streicht man den Tropfen auf Papier ab und bringt einen Tropfen Wasser auf. Eine Blaufärbung zeigt Kohlenmonoxid an. Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und Zyanwasserstoff stören den Nachweis. Auf gleicher Basis beruht der Nachweis mit dem NBS-Indikatorgel [94]. Auf mit Palladiumsulfat und Ammoniummolybdat imprägniertem Kieselgel bildet sich gelbes Silikomolybdat, das bei Einwirkung von Kohlenmonoxid zur grünblauen Heteropolyverbindung reduziert wird. Die Empfindlichkeit beträgt 0,001 % Kohlenmonoxid. Die Reduktion der Phosphormolybdänsäure kann auch zur photometrischen Bestimmung des Kohlenmonoxids genutzt werden.

28.10. Fluorkarbonverbindungen

Charakteristisch für diese wegen ihrer hohen oralen Toxizität besonders für die Trinkwasservergiftung bedeutsamen Giftstoffe ist die Stabilität der C—F-Bindung.

28.10.1. Qualitative Nachweisverfahren

28.10.1.1. Abspaltung und Nachweis des Fluors

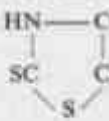
Ein allgemein anwendbares Verfahren zur Abspaltung des Fluors ist das Erhitzen mit Natriumalkoholaten. Zur Erzielung einer höheren Reaktionstemperatur und, daraus resultierend, kürzerer Spaltzeit werden Alkohole mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen, vor-

zugsweise Hexanol, verwendet [103]. Eine genau eingewogene Menge (10 bis 20 mg) der Fluorverbindung wird in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen in 15 ml Hexanol gelöst und nach Zugabe von 0,2 g metallischem Natrium für 15 min zum Sieden erhitzt. Die noch heiße Lösung wird in einem Scheidetrichter zweimal mit je 10 ml Wasser extrahiert. Im wäßrigen Extrakt wird dann mit einem der üblichen Verfahren (vgl. Kap. 26.2.) Fluor qualitativ oder quantitativ erfaßt. Für den Nachweis von Dämpfen fluororganischer Verbindungen in Luft kann bei nachfolgender Anwendung dieser Arbeitsweise Hexanol als Absorptionsmittel in Waschflaschen benutzt werden. Bei Vorliegen der Fluorverbindung in Wasserproben erfolgt die Abspaltung des Fluors durch Erhitzen mit einem Gemisch von Kaliummetaperjodat, Silberperchlorat und Perchlorsäure.
Das abgespaltene Fluor wird nach Zugabe von Glaswolle aus dem Reaktionsgemisch in Form der Kieselfluorwasserstoffsäure abdestilliert. Die Mineralisierung mit Kalziumoxid wurde zur Feststellung von Fluor in Fluoressigsäure benutzt, jedoch wurden dabei unkontrollierbare Verluste an Fluor, vermutlich infolge Bildung von Fluormethan, beobachtet. Gut geeignet ist der Aufschluß in der Nickelbombe nach Wurzschmitt mit Natriumperoxid unter Zusatz von wenig Glyzerin.

28.10.1.2. Nachweis als Rhodanin

Von Feigl [93] wird ein empfindlicher Nachweis für Monochlor- und Monobromessigsäure beschrieben, der auf einer Farbreaktion des beim Erhitzen mit Ammoniumthiozyanat gebildeten Rhodanins mit Chinonen beruht.

$$XCH_2COOH + 2\,NH_4SCN + H_2O \rightarrow$$



$$+\,NH_4X + CO_2 + 2\,NH_3 \qquad (28.129)$$

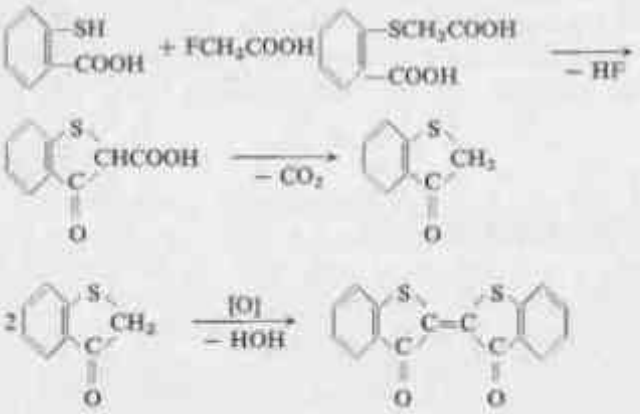
Unter härteren Bedingungen reagiert auch Monofluorfluoressigsäure.

Reagenzien:
Ammoniumthiozyanat, 1%ig in Wasser
1,2-Naphthochinon, 0,05%ig in 50%igem Äthanol

Arbeitsweise:
1 ml der wäßrigen Probenlösung wird in einem kleinen Becherglas mit 0,2 ml der Ammoniumthiozyanatlösung versetzt und 30 Minuten im Trockenschrank auf 140 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden zum Rückstand 0,1 ml Naphthochinonlösung und 0,5 ml 0,2%ige Natronlauge gegeben. Spätestens nach 5 Minuten wird mit einem gleichzeitig angesetzten Blindversuch verglichen. Eine rosa, rote bis rotviolette Färbung zeigt Fluoracetat an.
Die Grenzkonzentration ist 0,002 mg/ml.

28.10.1.3. Nachweis durch Bildung von Thioindigo

Analog zur FRIEDLÄNDERschen Thioindigosynthese bildet sich beim Erhitzen von Monofluoressigsäure und ihren Salzen mit Thiosalizylsäure und Alkali Thioindoxyl, das durch Kaliumhexazyanoferrat (III) zu rotem Thioindigo oxydiert wird.



(28.130)

(28.131)

Kritisch für das Gelingen der Reaktion ist das Erreichen einer bestimmten Temperatur bei der Alkalifusion, die von RAMSEY und PATTERSON [104] mit 100 °C zu niedrig angegeben wird und erfahrungsgemäß etwa 200 °C betragen soll. Die zur Ausführung des qualitativen Nachweises benötigten Reagenzien sind im Abschn. 28.10.2. angeführt.

Arbeitsweise:
Die Wasserprobe wird mittels verdünnter Natronlauge oder Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 5 bis 7 eingestellt. 1 ml dieser neutralisierten Probenlösung wird in einer kleinen Porzellanschale mit 1 ml Thiosalizylsäurelösung und 2 Tropfen Natronlauge (1:1) versetzt und auf dem Asbestdrahtnetz über einem Gasbrenner bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird noch etwa 5 bis 10 min erhitzt und darf dabei eine gelbliche, keinesfalls aber eine rotbraune Färbung annehmen. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand in 1 ml Kaliumferrizyanidlösung gelöst. Bei Anwesenheit von Fluorazetaten bildet sich je nach Konzentration ein mehr oder weniger starker rotvioletter Niederschlag von Thioindigo, der bei sehr geringen Konzentrationen oft erst nach längerem Stehen sichtbar wird.

Erfassungsgrenze:
Nach dieser Arbeitsweise sind noch 0,02 mg Natriumfluorazetat erkennbar.
Eine höhere Empfindlichkeit kann erzielt werden, wenn man ein größeres Volumen der Wasserprobe bis zur alkalischen Reaktion gegen Lackmus mit Natronlauge, danach mit 1 ml Thiosalizylsäurereagens versetzt und zur Trockne eindampft.

28.10.1.4. Nachweis mit konzentrierter Schwefelsäure und Chromotropsäure

Fluoressigsäure wird wie alle monohalogenierten Essigsäuren beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zu Glykolsäure hydrolysiert, aus welcher sich unter der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure Kohlenmonoxid und Formaldehyd bilden. Formaldehyd wird durch die empfindliche Farbreaktion mit Chromotropsäure nachgewiesen. Eine gleichartige Reaktion geben die als Herbizide wirksamen chlorierten Phenoxyessigsäuren. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,1 µg Fluoressigsäure.

28.10.2. Quantitative Bestimmung

Nach der Spaltung oder Mineralisierung der Verbindungen ist die quantitative Bestimmung des Fluorids mit einem der üblichen volumetrischen, kolorimetrischen oder enzymatischen Verfahren (vgl. Kap. 26.) möglich.
Eine photometrische Bestimmung [105] der Monofluoressigsäure basiert auf der Farbreaktion mit Thiosalizylsäure (vgl. Abschn. 28.10.1.3.).

Reagenzien:
Thiosalizylsäure (in 7 ml 4%iger Natronlauge wird 1 g Thiosalizylsäure gelöst; mit Wasser wird auf 50 ml aufgefüllt)
Kaliumhexazyanoferrat (III), 2%ige Lösung in Wasser

Arbeitsweise:
Die Wasserprobe oder der wäßrige Extrakt wird mit 1normaler Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion auf Lackmus versetzt und in einem Prozellantiegel auf ein Volumen von etwa 5 ml eingedampft. Mit 1normaler Schwefelsäure wird auf einen pH-Wert von 5 bis 7 eingestellt, und nach Zugabe von 1 ml Thiosalizylsäurelösung und 2 Tropfen Natronlauge (1:1) erwärmt man 20 bis 30 min auf dem Wasserbad. Danach wird das Gemisch im Ölbad bei 170 bis 200 °C zur Trockene eingedampft und noch 30 min auf diese Temperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand in 2 ml Wasser gelöst und bis zur Gelbfärbung mit Kaliumferrizyanidlösung versetzt. Der Inhalt des Tiegels wird quantitativ in einen Scheidetrichter überführt und der gebildete Thioindigo durch zweimaliges Ausschütteln mit Toluol extrahiert. Der Toluolextrakt wird auf ein entsprechendes Volumen aufgefüllt und bei 540 nm gegen eine Blindprobe photometriert. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve.

28.11. Alkaloide

28.11.1. Vorbereitung zur Analyse

Alkaloide werden als Sabotagegifte zur Vergiftung von Lebens- und Futtermitteln und von Trinkwasser eingesetzt, so daß die zu untersuchenden Proben in folgenden Formen anfallen können:

a) Lebens- und Futtermittel
b) Wasserproben
c) wäßrige Extrakte
d) Reinsubstanz der Alkaloide

Alkaloide sind Pflanzenbasen und enthalten zum überwiegenden Teil Stickstoff in einem heterozyklischen Ringsystem, zum Beispiel Pyridin, Piperidin, Chinolin, Pyrrolidin und andere. Die meisten Alkaloide sind tertiäre Basen, ein geringer Teil sind primäre, sekundäre und auch quarternäre Basen. Mit wenigen Ausnahmen sind die Alkaloide feste, kristalline, farblose Substanzen von geringer Basizität.
An Identifizierungsmöglichkeiten stehen dem Kampfstoffanalytiker Gruppenfällungs- und Farbreagenzien und, nach Auswertung dieser Vorversuche, verschiedene spezielle Nachweise für die einzelnen Alkaloide sowie die Anwendung chromatografischer Trennungs- und Nachweisverfahren zur Verfügung.
Die Vorbereitung zur Analyse ist abhängig von der Art des Probenmaterials und vom gewünschten Grad der Identifizierung. Mit der Reinsubstanz werden die allgemeinen Farbreaktionen ausgeführt und, nachdem auf diese Weise Anhaltspunkte für das Vorliegen eines bestimmten Alkaloids erhalten wurden, spezielle Nachweisreaktionen auf das betreffende Alkaloid. In gleicher Weise verfährt man bei Wasserproben und wäßrigen Extrakten unter Anwendung der Gruppenfällungsreagenzien. Eine Hilfe für die Auswertung der Vorversuche sollen die Tabellen 28.4 und 28.5 geben.
Aus Lebens- und Futtermitteln müssen die Alkaloide extrahiert und, nach Abtrennung störender Inhaltsstoffe, isoliert werden. Danach wird das in der toxikologischen Analyse sehr gebräuchliche Arbeitsverfahren nach STAS/OTTO angewandt, bei dem die unterschiedliche Basizität der Alkaloide zur Auftrennung in drei Gruppen genutzt wird. Das Probenmaterial wird zerkleinert, in Alkohol suspendiert und nach Zugabe von etwas Weinsäure oder wenig Schwefelsäure 15 min am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbad weitgehend eingeengt. Beim Aufnehmen mit kaltem Wasser werden Fette und Harze ausgeschieden. Man filtriert ab und dampft erneut ein. Der sirupartige Rückstand wird mit absolutem Äthanol verrührt, wobei anorganische Salze, Eiweißstoffe, Peptone und Dextrine ausgeschieden werden. Nach erneutem Filtrieren, Verdampfen des Alkohols und Aufnehmen des Rückstands mit etwas Wasser erhält man die Lösung der wein- oder schwefelsauren Alkaloide. Damit wird dann die Gruppentrennung durchgeführt, gegebenenfalls werden ohne weitere Vorbehandlung die Gruppenfällungsreagenzien an-

gewandt. Die Gruppentrennung erfolgt durch Ausschütteln aus wechselnd saurem oder alkalischem Milieu. Die erste Gruppe sind die aus schwach saurer Lösung extrahierbaren Alkaloide. Zu ihrer Abtrennung wird die obige Lösung oder die mit Weinsäure versetzte Wasserprobe zuerst mit Äther, danach mit Chloroform, das 10% Äthanol enthält, ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen der Lösungsmittel finden wir im Rückstand des Ätherextrakts unter anderem Pikrotoxin und Kantharidin, in dem des Chloroformextrakts Kolchizin und Veratrin.
Die zweite Gruppe sind die Alkaloide mit stärker basischem Charakter, die erst nach Alkalisieren der wäßrigen Lösung mit Natronlauge mit Äther ausgeschüttelt werden können. Nach dem Verdampfen des Äthers findet man im Rückstand unter anderem Atropin, Nikotin, Strychnin und Bruzin, Akonitin, Physostigmin, Koniin und Kokain.
Die letzte Gruppe bilden Alkaloide mit freien phenolischen Hydroxylgruppen, die mit Natronlauge in Wasser lösliche Phenolate geben und mit Äther nicht extrahierbar sind. Sie können aber mit Chloroform ausgeschüttelt werden, wenn nach vorherigem Ansäuren die Wasserlösung mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion eingestellt wird. Bei Anwendung dieser Gruppentrennung fallen selbstverständlich in den verschiedenen Extrakten eventuell vorliegende Kampfstoffe entsprechend ihrem basischen oder sauren Charakter mit an und müssen, wie zum Beispiel Stickstoffyperit, VX und BZ, bei der Anwendung der Fällungsreagenzien beachtet werden.

28.11.2. Nachweisverfahren

28.11.2.1. Bestimmung des Schmelzpunktes

Bei Vorliegen von Reinsubstanz erfolgt die Ermittlung des Schmelzpunktes möglichst mit dem Mikroschmelzpunktapparat unter dem Mikroskop. In der Tabelle 28.3 sind die Schmelzpunkte einiger wichtiger Alkaloide angeführt.
Eine vorherige Reinigung der Substanzen ist ratsam. Sie erfolgt durch Lösen in Alkohol, Filtrieren und Eindampfen bis zur sirupartigen Konsistenz, Aufnehmen des Rückstands mit Wasser und, nach Alkalisieren mit Natronlauge, Ausschütteln mit Chloroform. Das Chloroform wird verdampft und der Rückstand für die Bestimmung des Schmelzpunktes verwandt.

Tabelle 28.3 Schmelzpunkte ausgewählter Alkaloide in Grad Celsius

Akonitin	187 bis 188
Atropin	115 bis 116
Bruzin	178
Kolchizin	155
Morphin	230 (Zers.)
Pikrotoxin	200
Strychnin	265 bis 266

28.11.2.2. Allgemeine Farbreaktionen

Die Anwendung der allgemeinen Farbreaktionen ist nur bei der Reinsubstanz der Alkaloide sinnvoll. Zur Durchführung werden einige Kristalle der Probensubstanz in einer kleinen Porzellanschale oder in der Vertiefung einer Porzellantüpfelplatte mit einigen Tropfen Reagens versetzt. Man beobachtet auf Farbreaktionen und ihren Verlauf und kann aus der Tabelle 28.4 entnehmen, welche Alkaloide die beobachtete Reaktion zeigen. Die am häufigsten angewandten allgemeinen Farbreagenzien werden nachstehend aufgeführt.

1. Schwefelsäure, konzentriert, pro Analysi
2. Salpetersäure, konzentriert, pro Analysi ($D = 1{,}4\ g \cdot cm^{-3}$)
3. Fröhdes Reagens
   0,1 g Natrium- oder 0,5 g Ammoniummolybdat werden unter gelindem Erwärmen in 10 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Das Reagens ist, kühl aufbewahrt, etwa 10 Tage haltbar.
4. Mandelins Reagens
   0,1 g Ammoniummetavanadat (salpeter- und chromsäurefrei) wird in fein verriebenem Zustand in 20 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Das Reagens ist etwa 10 Tage haltbar.
5. Erdmann-Reagens
   20 ml konzentrierte Schwefelsäure versetzt man mit 10 Tropfen einer Mischung von 10 Tropfen konzentrierter Salpetersäure in 100 ml Wasser.
   Gewisse Farbreaktionen erhält man mit diesem Reagens mit allen Phenolen. Das Reagens wird jeweils frisch angesetzt.
6. Mecke-Reagens
   0,1 g selenige Säure wird in 20 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Das Reagens ist bei kühler Aufbewahrung etwa 10 Tage haltbar.
7. Marquis Reagens
   2 ml 30%ige Formaldehydlösung werden mit 100 ml konzentrierter Schwefelsäure gemischt. Das Reagens ist etwa 1 Woche haltbar.
   3 ml des Reagens werden jeweils mit einer Spur des Alkaloids versetzt.
8. Wasicky-Reagens
   2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in 6 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst, dazu werden 0,4 ml Wasser gegeben. Das Reagens ist etwa 1 Tag haltbar.
   Zur Ausführung der Reaktion werden auf einem Uhrglas einige Kristalle des Alkaloids mit einem Tropfen des Reagens versetzt und auf einer Asbestplatte vorsichtig erwärmt.
9. Vitali-Reaktion
   Einige Kristalle werden mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt und auf dem Wasserbad bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit einem Tropfen einer Lösung von Kalziumhydroxid in absolutem Äthanol versetzt. Es treten charakteristische Färbungen auf.

Tabelle 28.4 Farbreaktionen ausgewählter Alkaloide

	konz. Schwefelsäure	konz. Salpetersäure	Fröhdes Reagens	Erdmanns Reagens
Akonitin	gelb		gelb	blaugelb → gelb
Atropin				
Berberin	olivgrün → gelb	rotbraun	braungrün	olivgrün → gelbbraun
Bruzin		blutrot → gelb	himbeerrot → bräunlich	
Koniin			farblos → gelblich	
Kolchizin	gelb	violett → gelb	violett → gelb	violett → gelb
Kurare	braun → rot	violett	violett	
Kantharidin				
Digitalin (D. verum)	gelb			rotviolett
Digitonin	rot			
Digitoxin	braunrot			
Morphin		rotgelb	violettrot → grün	
Nikotin		gelblich → rot		
Physostigmin	gelb → grün	gelb	schwach rötlich → gelb	schwach rötlich → gelb
Pikrotoxin	orangerot			
Skopolamin			tiefblau	
Solanin	braun, am Rand rotviolett		blauviolett → grün-gelb	
Strychnin		gelb		
Veratrin	gelb → orange grün → rot karmin fluoreszierend	schwach gelb	gelb → orange kirschrot	gelb → orange grün → rot → karmin fluoreszierend

10. Ohkuma-Reaktion [19, 20]
5 bis 15 Mikromol der Probensubstanz werden mit 1 ml einer 2%igen Lösung von Malonsäure in Essigsäureanhydrid 3 bis 5 Minuten auf 100 °C erwärmt. 20 µl des Reaktionsgemischs werden mit einer Kapillarpipette auf eine mit Kieselgel beschichtete Dünnschichtfolie gegeben. Bei Betrachtung im UV-Licht (350 nm)

Meckes Reagens in der Kälte	bei Erwärmen	Wasicky-Reagens	Vitali-Reaktion	Mandelins Reagens
				braun
		rotviolett-rot	violett → rot	rot → gelb
gelbrot	zitronengelb			rot → gelb
zitronengelb	gelbbraun			
purpurrot				gelb
blau → blaugrün	braun	hellrot		rot → blauviolett
		rotbraun		
bräunlich → gelb	schwach braunrot	grün		gelbgrün
			rot	
			rotorange	
				orangerot
		tiefgrün → braun	rotviolett bis orange	gelb → kirschrot

sind um den Auftragfleck farbige konzentrische Ringe in einem für die einzelnen tertiären Amine charakteristischen Muster zu sehen. Durch Vergleich mit Farbfotos von Standardversuchen können unter anderem verschiedene Alkaloide und psychotoxische Kampfstoffe identifiziert werden.

28.11.2.3. Gruppenfällungsreaktionen

Zur Ausführung wird die angesäuerte Alkaloidlösung tropfenweise mit dem Fällungsreagens versetzt. Die Bildung und das Aussehen der Niederschläge werden beobachtet. Die gebräuchlichsten Fällungsreagenzien und die damit erhaltenen Niederschläge werden nachstehend beschrieben:

1. Mayer-Reagens
   1,35g Quecksilber(II)-chlorid werden in 100 ml 5%iger Kaliumjodidlösung gelöst. Die Fällung erfolgt aus salz- oder schwefelsaurer Lösung. Es werden amorphe oder kristalline Niederschläge erhalten. Nicht gefällt werden Kolchizin und Solanin; Fällungen geben Atropin (weiß, käsig), Berberin (gelbgrün), Bruzin (0,02 mg/ml), Koniin (amorph), Narkotin, Nikotin, Morphin, Physostigmin, Strychnin (0,07 mg/ml) und Veratrin.
2. Dragendorff-Reagens
   8 g Wismutsubnitrat werden in 20 ml Salpetersäure (D. = 1,18) gelöst und in eine Lösung von 27 g Kaliumjodid in 40 ml Wasser gegossen. Man läßt 2 bis 3 Tage stehen, gießt vom auskristallisierten Kaliumnitrat ab und füllt auf 100 ml auf. Das Reagens wird in einer braunen Flasche aufbewahrt. Aus schwefelsaurer Lösung werden mit folgenden Alkaloiden Fällungen erhalten: Akonitin (chromgelb), Atropin (pulvrig rotgelb, später kanariengelb), Berberin (orangerot), Kolchizin, Morphin (gelbrot, löst sich beim Stehen wieder), Narkotin, Nikotin (0,025 mg/ml), Bruzin, Physostigmin, Strychnin (hellgelb, später dunkler) und Veratrin (hellgelb, später kanariengelb).
3. Wagner-Reagens
   5 g Jod werden in 100 ml 10%iger Kaliumjodidlösung aufgelöst. Aus salzsaurer Lösung werden hell- bis dunkelbraune, meist amorphe Niederschläge erhalten. Atropin, Bruzin, Kolchizin, Koniin, Heroin, Narkotin, Papaverin (nach einiger Zeit dunkelrote Nadeln) und Strychnin geben Fällungen.
4. Sonnenschein-Reagens
   10 g Phosphormolybdänsäure werden in 100 ml Wasser gelöst. Das Reagens gibt aus salz-, salpeter- oder schwefelsaurer Lösung amorphe gelbe bis gelbbraune Fällungen, die nach einiger Zeit eine blaue oder grüne Färbung annehmen. Folgende Alkaloide geben Fällungen: Akonitin, Bruzin, Koniin (krist. Nd.), Kolchizin, Narkotin, Nikotin (aus salzsaurer Lösung: 0,025 mg/ml) Physostigmin und Veratrin.
5. Scheibler-Reagens
   10 g Phosphorwolframsäure werden in 100 ml Wasser gelöst. Es werden flockige, meist gelbe Niederschläge mit folgenden Alkaloiden erhalten: Berberin, Koniin (kristallin), Morphin, Nikotin (0,01 mg/ml) und Strychnin (0,005 mg/ml).
6. Marmés Reagens
   2 g Kadmiumjodid und 4 g Kaliumjodid werden in 12 ml Wasser gelöst. Das Reagens fällt weiße, meist amorphe Niederschläge. Berberin (gelb), Bruzin,

Tabelle 28.3 Fällungsreaktionen ausgewählter Alkaloide

	Mayer-Reagens	Dragendorff-Reagens	Wagner-Reagens	Sonnenschein-Reagens	Scheibler-Reagens	Goldchlorwasserstoff	Platinchlorwasserstoff	Gerbsäure, Tannin	Pikrinsäure	Pikrolonsäure	Marmés Reagens
Akonitin	+	+		+		+					
Apomorphin						+	+	+			
Atropin	+	+	+			+	+		+		
Chinin	+	+		+	+				+		
Kokain						+					
Koffein		+	+	+	+		+				
Koniin	+		+	+	+			+		+	+
Kolchizin		+	+	+		+		+			
Kurare											
Kodein	+	+									+
Bruzin	+	+	+	+			+	+	+		+
Emetin							+		+		
Hyoszyamin						+			+		
Hydrastin							+		+		
Berberin	+	+			+	+	+			+	+
Morphin	+	+			+						+
Narkotin	+	+	+	+					+		
Narkein									+		
Nikotin	+	+			+		+		+	+	
Papaverin			+				+		+	+	+
Physostigmin	+	+		+		+					+
Strychnin	+	+	+		+	+	+	+	+		
Veratrin	+	+		+		+	+	+	+		+

Koniin (kristallin), Morphin, Papaverin, Physostigmin und Veratrin geben Fällungen.

7. Goldchlorwasserstoffsäure
   6 bis 10 g Goldchlorid werden in 100 ml verdünnter Salzsäure gelöst. Es werden weiße bis goldgelbe, meist kristalline Niederschläge mit folgenden Alkaloiden erhalten: Atropin (aus Salzsäure umkristallisiert Smp. 138 °C), Akonitin (amorph), Berberin (orangerot), Kolchizin, Kokain (hellgelb), Physostigmin, Papaverin (Smp. 196 °C), Strychnin (orange) und Veratrin (Nadeln aus A. Smp. 182 °C Zers.).

8. Platinchlorwasserstoffsäure
   10 g Platinchlorid werden in 100 ml verdünnter Salzsäure gelöst. Aus salzsaurer Lösung werden mit fast allen Alkaloiden hellgelbe bis orangefarbene, kristalline Niederschläge erhalten, deren Schmelzpunkte charakteristisch sind.
9. Pikrinsäure
   Es wird eine kalt gesättigte Lösung von Pikrinsäure in Wasser verwendet. Als Pikrate werden amorph Narkotin und Veratrin, kristallin Bruzin (Smp. 220 °C), Papaverin, Strychnin und Nikotin (Smp. 218 °C) gefällt. Aus konzentrierter Lösung wird Atropinpikrat (Smp. 175 bis 176 °C) gefällt. Die Fällungen erfolgen aus schwefelsaurer Lösung.
10. Pikrolonsäure
    2,64 g Pikrolonsäure werden in 100 ml Äthanol gelöst. Mit den meisten Alkaloiden werden gelbe bis rote kristalline Fällungen erhalten.
11. Tannin
    Es wird eine frisch zubereitete 5%ige Lösung von 5 g Tannin (Gerbsäure) in Wasser verwendet. Es werden amorphe, weiße bis gelbliche Niederschläge erhalten.
12. Godeffroys Reagens
    5 g Kieselwolframsäure werden in 100 ml Wasser gelöst. Einige Alkaloide, zum Beispiel Atropin (0,07 mg/ml), werden mit hoher Empfindlichkeit gefällt.

28.11.2.4. Spezielle Nachweise für einige Alkaloide

Diese Nachweise werden angewandt, wenn nach Durchführung der allgemeinen Fällungs- und Farbreaktionen Anhaltspunkte für das Vorliegen eines bestimmten Alkaloids gegeben sind.

Nachweis von Akonitin

Einige Milligramm der Probensubstanz werden in einer kleinen Porzellanschale mit 4 Tropfen 80%iger Schwefelsäure versetzt und 5 min auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe einiger Kristalle Resorzin erwärmt man weiter. Eine nach 20 min ihr Maximum erreichende gelbrote Färbung zeigt Akonitin an. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,1 bis 0,5 mg.

Nachweis von Atropin

Die bei der Reaktion nach VITALI erhaltene, anfangs violette, später rote Färbung ist charakteristisch für Atropin, da andere Alkaloide gleich eine rote Färbung geben.

Nachweis von Kolchizin

Etwa 10 mg der Probensubstanz werden in 2 ml 1:1 verdünnter Salzsäure gelöst und mit 2 Tropfen 5%iger Eisen(III)-chloridlösung versetzt. Bei Erwärmung auf dem Wasserbad bewirkt Kolchizin eine olivgrüne Färbung, die sich beim Abkühlen noch ver-

tieft. Wird die Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt, nimmt dieses eine granatrote, bei geringen Mengen Kolchizin eine orange Färbung an. Die Erfassungsgrenze liegt bei 2 bis 5 mg.

Nachweis von Nikotin

3 ml der wäßrigen Probenlösung werden mit 0,1 ml 1%iger Kaliumzyanidlösung und 0,5 ml 1%iger Monochloraminlösung versetzt. Nach 1 min wird 1 ml 1%ige Barbitursäurelösung zugegeben. Nikotinbasen bewirken eine rote bis rotorange Färbung der Lösung. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,005 mg.

Nachweis von Pikrotoxin

Zu einigen Milligramm Probensubstanz gibt man 1 bis 2 Tropfen konzentrierte Salpetersäure und dampft auf dem Wasserbad zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit 2 bis 3 Tropfen Schwefelsäure aufgenommen. Bei vorsichtiger Zugabe einiger Tropfen 30%iger Natronlauge zeigt eine ziegelrote Färbung Pikrotoxin an.

Nachweis von Strychnin

Einige Kristalle der Probensubstanz werden in einer kleinen Porzellanschale in 1 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Man gibt einen kleinen Kristall Kaliumdichromat zu und bewegt das Schälchen. Bei Vorliegen von Strychnin beobachtet man beim Abfließen der Schwefelsäure vom Kaliumdichromat von letzterem ausgehende violette bis blauviolette Streifen. Die Reaktion spricht noch bei 0,001 mg Strychnin an, durch Salpetersäure oder Nitrate wird sie verhindert. Akonitin gibt eine blaue bis blaugrüne Färbung.

28.12. Phytogifte

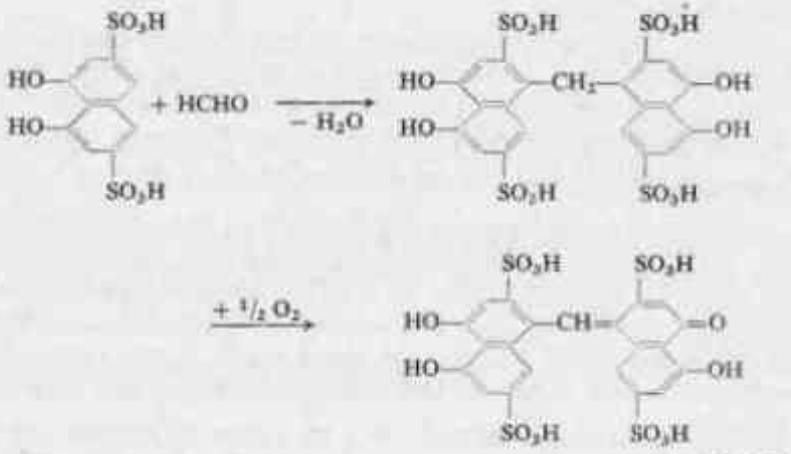
Aus der Vielzahl der bekannten phytotoxischen Verbindungen interessieren im Rahmen der Analytik militärisch bedeutsamer Giftstoffe insbesondere die von der amerikanischen Armee in Südvietnam zur Entlaubung im Dschungelkrieg und zur Vernichtung von Kulturpflanzen eingesetzten chlorierten Phenoxyessigsäuren, die Dimethylarsenigsäure (Kakodylsäure), N-(4-Chlorphenyl)-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 5-Brom-3-sek.-butyl-6-methyluracil (Brontacil) und die 4-Amino-3,5,6-trichlorpikolinsäure (Picloram, Tordon).

Der Einsatz der Phytogifte erfolgte hauptsächlich in Gemischen (Agents «White», «Orange» und «Purple»), für deren Untersuchung die Anwendung chromatografischer Methoden vorteilhaft ist.

Der Nachweis und die Bestimmung mit chemischen Methoden sind naturgemäß am einfachsten bei Vorliegen der reinen Wirkstoffe durchzuführen. Hauptsächlich werden aber Pflanzen-, Boden- und Wasserproben mit einem sehr geringen Gehalt an Pflanzengiften zur Untersuchung gelangen. Die eingehende Beschreibung der bei der Vorbereitung dieser Probenmaterialien zur Analyse anfallenden Probleme würde den Rahmen dieses Buches überschreiten. Sofern die im folgenden sowie die im Abschnitt 32.7. (Vorbereitung der Proben) gegebenen Hinweise nicht ausreichen, muß Spezialliteratur herangezogen werden [310, 311].

28.12.1. Chlorierte Phenoxyessigsäuren

2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) und 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T) und andere Herbizide dieser Verbindungsgruppe spalten bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme Formaldehyd ab. Auf dessen Farbreaktion mit verschiedenen Naphtholsulfosäuren beruhen empfindliche Nachweis- und Bestimmungsmethoden für diese phytotoxischen Verbindungen. Der Verlauf der Reaktion des Formaldehyds mit Chromotropsäure (1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure) in stark schwefelsaurer Lösung ist durch den folgenden Mechanismus zu erklären.



(28.132)

28.12.1.1. Qualitativer Nachweis

Einige Milliliter der Probenlösung beziehungsweise des Extraktes werden in einem Reagenzglas vorsichtig zur Trockene eingedampft. Zum Rückstand gibt man einige Körnchen I-Säure (6-Amino-1-naphthol-3-sulfonsäure) und 0,5 ml konzentrierte Schwefelsäure. Durch vorsichtiges Schwenken in der Flamme wird 5 min auf etwa 170 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird eine Mischung von 2,4 ml Wasser und 0,6 ml Essigsäure zugesetzt. Eine Blaufärbung zeigt das Vorliegen chlorierter Phenoxyessigsäuren an. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,001 mg. Eine gleichartige Farbreaktion wird mit Fluoressigsäure erhalten. Bei Vorliegen von Estern oder Estergemischen der chlorierten Phenoxyessigsäuren müssen diese durch Zugabe von Natronlauge beim Eindampfen verseift werden.

Eine Anreicherung geringer Konzentrationen aus Wasserproben ist durch Ausschütteln des mit 1normaler Salzsäure angesäuerten Wassers mit einer Mischung von Äthyläther und Chloroform (1:3) möglich. Die Grenzkonzentration kann durch diese Extraktion auf weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ mg/ml herabgesetzt werden. Eine quantitative An-

reicherung aus Wasserproben kann durch Verwendung basischer Ionenaustauscher wie Dowex Amberlite XAD-2 (Divinylstyrolpolymer) [304] oder Wofatit SBK erreicht werden. Die Adsorption erfolgt aus saurer Lösung bei pH 2,0; die Elution wird mit Azeton oder 0,5 M methanolischer Natronlauge durchgeführt. Bei der Verwendung einer 200-ml-Wasserprobe, einer Austauschersäule mit den Abmessungen 10 · 30 mm und deren Elution mit 4 · 10 ml Lösungsmittel (5 ml/min) liegt die Grenzkonzentration bei $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mg 2,4-D oder 2,4,5-T pro Liter Wasser.

28.12.1.2. Quantitative Bestimmung [309]

Die Bildung einer farbigen chinoiden Verbindung zur kolorimetrischen Bestimmung der chlorierten Phenoxyessigsäuren wird durch die Reaktion des mit konzentrierter Schwefelsäure abgespaltenen Formaldehyds mit I-Säure bewirkt.

Arbeitsweise:
Ein bestimmtes Volumen des Lösungsmittelextraktes wird in einem kleinen Kölbchen auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 3 ml einer 0,3%igen Lösung von I-Säure in konzentrierter Schwefelsäure versetzt und exakt 5 min im Ölbad auf 165 °C erhitzt. Man kühlt schnell auf Zimmertemperatur ab und überführt in einen 25-ml-Maßkolben, der 15 ml 20%ige Essigsäure enthält. Mit weiterer Essigsäure wird nachgespült und aufgefüllt. Die indigoblaue Färbung wird bei 580 nm photometriert. Es können 10 bis 100 µg 2,4-D oder 2,4,5-T bestimmt werden.
Äther- und Benzolextrakte aus Pflanzen oder Lebensmitteln werden zur Abtrennung von mitextrahierten Begleitstoffen, die mit konzentrierter Schwefelsäure verkohlen würden, durch Aluminiumoxid- oder Florisilsäulen gereinigt.

28.12.2. Kakodylsäure

Der Nachweis der im «Agent blue» im Gemisch mit ihrem Natriumsalz enthaltenen Kakodylsäure erfolgt analog dem allgemeinen Nachweis der arsenhaltigen Kampfstoffe (Abschnitt 28.4.) nach dem oxydativen Aufschluß mit einem üblichen Arsennachweis.

28.12.3. Substituierte Harnstoffherbizide

Der Nachweis und die photometrische Bestimmung der substituierten Harnstoffherbizide erfolgt allgemein durch saure Hydrolyse, Diazotierung der entstehenden Anilinderivate und Kupplung zu einem Farbstoff. Von Katz [305] wird folgende Arbeitsvorschrift für die Bestimmung in Wasser gegeben:

100 ml Wasser werden mit 5 mal 50 ml Chloroform extrahiert. Das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand mit 15 ml 6normaler Salzsäure eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 75 ml Wasser verdünnt und mit 1 ml 2%iger Natriumnitritlösung versetzt. Der Nitritüberschuß wird nach 10 min durch Zugabe von 1 ml 10%iger Ammoniumsulfamatlösung zerstört. Nach dem Zusatz von 2 ml einer 1%igen Lösung von N-(1-Naphthyl)-äthylendiamin-dihydrochlorid läßt man 15 min stehen und schüttelt den gebildeten Farbstoff nach Zugabe von 25 g Kochsalz mit 10 ml n-Butanol aus. Die organische Phase wird durch Zentrifugieren abgetrennt und bei 555 nm photometriert. Eichkurven werden mit den reinen Wirkstoffen oder mit den entsprechenden Anilinderivaten, z. B. Chloranilin bei Monuron, aufgenommen. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,05 mg/l.

28.12.4. Picloram

Das Herbizid Picloram wird aus Bodenproben mit 1normaler Ammoniumazetatlösung extrahiert. Die kolorimetrische Bestimmung [308] muß unter Ausschluß jeglicher UV-Strahlung bei gelbem Licht ausgeführt werden. Nach Zugabe der 5fachen Menge 7normaler Schwefelsäure und der gleichen Menge 0,1 M Natriumnitritlösung wird sorgfältig gemischt und nach 10 min die Extinktion bei 405 nm gemessen.

28.13. Anorganische Giftstoffe

Die Prüfung auf toxische Kationen und Anionen ist bei der Untersuchung vergifteten Trinkwassers sowie vergifteter Lebens- und Futtermittel notwendig. Einige dieser anorganischen Gifte bilden sich bei im Probenmaterial ablaufenden Zersetzungsprozessen aus Kampfstoffen, zum Beispiel Arsenit und Arsenat aus arsenhaltigen Kampfstoffen, Blei aus Bleitetraäthyl oder Eisen und Nickel aus Karbonylen. Der Nachweis auf anorganische Giftstoffe erfolgt im wäßrigen Auszug. Für den Feldlaboranten sind besonders Tüpfelnachweise mit möglichst spezifischen Reagenzien, die eine vorherige Trennung der Kationen oder Anionen erübrigen, wünschenswert.

In entsprechend eingerichteten Laboratorien kann man die zum Teil schwer ausschließbaren Störungen durch Anwendung der verschiedenen Trennverfahren, wie Trennungsgang, Chromatografie und Ringofentechnik, ausschließen. Es ist jedoch durchaus möglich, daß eines der beiden letztgenannten Verfahren, entsprechend modifiziert, in absehbarer Zeit auch der Feldanalyse zur Verfügung steht. Eine solche Perspektive eröffnet zum Beispiel die schnelle Entwicklung der dünnschichtchromatografischen Methoden und ihrer Hilfsmittel (vgl. Abschnitt 31.3.). Die Weiterentwicklung der für das Feldlablor geeigneten Nachweise ist insbesondere in der Erleichterung der Arbeitsweise durch Verwendung mit Reagenzien imprägnierter stabiler Reagenzpapiere zu sehen. Um die Reaktionsprodukte am Entstehungspunkt zu lokalisieren und die Sichtbarkeit zu erhöhen, werden vorzugsweise in Wasser schwer- oder

unlösliche Reagenzien verwendet. Sofern solche genügend empfindliche Reagenzpapiere zur Verfügung stehen, liegt der Vorteil von Tüpfelmethoden hinsichtlich Zeitgewinn, Bequemlichkeit und geringem Gerätebedarf auf der Hand.

28.13.1. Toxische Kationen

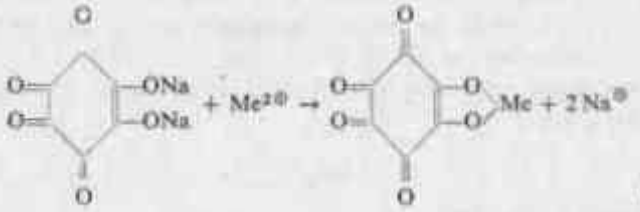
28.13.1.1. Allgemeiner Nachweis

Ein Teil der interessierenden Kationen läßt sich als Sulfid fällen. Das unangenehme Arbeiten mit Schwefelwasserstoffgas wird durch Verwendung «festen Schwefelwasserstoffs», das sind Verbindungen, die in saurer Lösung Schwefelwasserstoff abspalten, umgangen. Geeignet sind Thioazetamid, Ammoniumthiokarbaminat, Äthyldithiokarbaminat, Thioharnstoff, Thioformamilid und verschiedene Merkaptane.

Arbeitsweise:
Die Probenlösung soll 0,25- bis 0,5normal an Salzsäure sein. Man gibt zu 5 ml eine Spatelspitze (20 bis 30 mg) Thioazetamid und erwärmt 10 min im siedenden Wasserbad. Bei Ausbleiben eines Niederschlags versetzt man mit Ammoniaklösung bis pH-Wert 0,5 und erwärmt nochmals 10 min.
Es werden folgende Sulfide gefällt: HgS, PbS, PbS_2 (schwarz); CdS, As_2S_3, As_2S_5 (gelb) und Sb_2S_3, Sb_2S_5 (orange).

28.13.1.2. Nachweis von Barium

Reaktion mit Natriumrhodizonat [95]
Dieses Reagens gibt mit Salzen zweiwertiger Schwermetalle farbige Fällungen



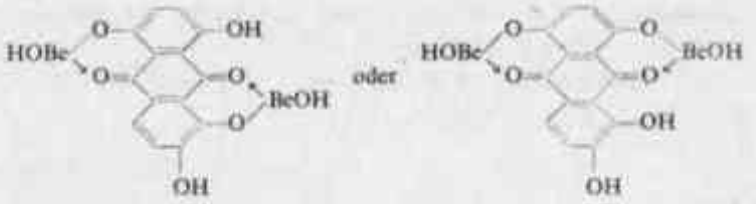
(28.133)

Auf Filterpapier bringt man einen Tropfen der neutralen oder schwach salzsauren Probenlösung und fügt einen Tropfen 0,2%ige Natriumrhodizonatlösung hinzu. Eine rotbraune Färbung zeigt Barium an. Die Grenzkonzentration beträgt 2 mg/l. Blei, Silber, Kadmium, Thallium und Strontium bilden mit Rhodizonat ebenfalls gefärbte Verbindungen, so daß der Nachweis nur bei Abwesenheit dieser Kationen sinnvoll ist.

Fällung als Sulfat [96]
Bariumsulfat hat neben Bleisulfat die charakteristische Eigenschaft, bei der Fällung anwesendes Kaliumpermanganat so einzuschließen, daß dieses von Reduktionsmitteln nicht mehr angegriffen wird.
1 Tropfen Probenlösung wird mit 3 Tropfen kalt gesättigter Kaliumpermanganatlösung und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt. Bei Zugabe von Wasserstoffperoxid, Oxalsäure oder schwefliger Säure verschwindet die Färbung. Ein sich absetzender violetter Niederschlag zeigt Barium an. Die Grenzkonzentration liegt bei 100 mg/l.

28.13.1.3. Nachweis von Beryllium

Reaktion mit Chinalizarin [98]
Berylliumsalze bilden in schwach alkalischer Lösung mit Chinalizarin (1,2,5,8-Tetrahydroxyanthrachinon) einen blauvioletten Farblack, dem folgende Struktur zugeschrieben wird:



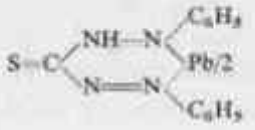
(28.134)

Reagens: Chinalizarin, 0,05%ig in 2normaler Ammoniaklösung

Arbeitsweise:
Ein Tropfen der Probenlösung wird auf einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen frisch bereiteter Reagenzlösung versetzt. Eine blaue Färbung, bei größeren Mengen eine blaue Fällung, zeigt Beryllium an. Die Grenzkonzentration beträgt 1 mg/l. Ein bei Anwesenheit von Magnesium gebildeter gleichartiger Farblack wird bei Zugabe von gesättigtem Bromwasser völlig entfärbt. Eisen(III)-salze müssen durch Zugabe von Tartrat maskiert werden.

28.13.1.4. Nachweis von Blei

Mit Dithizon geben Bleisalze ein rotes Innerkomplexsalz:



(28.135)

Da zahlreiche andere Kationen gleichartige gefärbte Komplexsalze mit Dithizon geben, müssen sie durch Zugabe von Zyanid und Tartrat maskiert werden.

Reagens:
Dithizon, 1 bis 2 mg werden in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst.

Arbeitsweise:
1 Tropfen der neutralen Probenlösung wird in einem Mikroreagenzglas mit je 1 Tropfen 0,05%iger Kaliumzyanid- und Seignettesalzlösung und danach mit 1 Tropfen Dithizonlösung versetzt und kräftig geschüttelt. Die grüne Reagenzlösung nimmt bei Anwesenheit von Blei eine ziegelrote Farbe an. Die Grenzkonzentration beträgt 1 bis 2 mg/l.
Aus neutraler oder essigsaurer Lösung wird Blei bei Zusatz von Alkalidichromat als gelbes $PbCrO_4$ gefällt.

28.13.1.5. Nachweis von Thallium

Die Störungen durch Blei und Quecksilber bei der Fällung von Thallium als Jodid werden durch Zugabe von Thiosulfat, wodurch Bleijodid als komplexes Anion gelöst wird, und Verwendung eines Überschusses an Kaliumjodid, wobei das Quecksilber(II)-jodid als $K_2[HgJ_4]$ in Lösung geht, umgangen.

Arbeitsweise:
1 Tropfen der schwach sauren Probenlösung wird auf einem Uhrglas mit 1 Tropfen 10%iger Kaliumjodidlösung und 2 Tropfen 2%iger Natriumthiosulfatlösung vermischt. Ein gelber Niederschlag, der gegen einen dunklen Untergrund gut erkannt werden kann, zeigt Thallium an. Die Grenzkonzentration beträgt 10 mg/l. Beim Vorliegen von Thallium(III)-salzen erfolgt neben der Jodidfällung eine Jodausscheidung.

28.13.1.6. Nachweis von Quecksilber

Dithizon gibt mit Quecksilber(II)-salzen ein gelbes Komplexsalz.

Reagens:
Dithizon, 0,01%ige Lösung in Chloroform.

Arbeitsweise:
Zu 1 Tropfen der Probenlösung in einem Mikroreagenzglas fügt man 1 Tropfen 10%ige Chelaplex-III-Lösung, 1 Tropfen 0,5normale Salzsäure und 2 Tropfen Reagens. Es wird geschüttelt, wobei bei Anwesenheit von Quecksilber die Chloroformschicht eine gelborange Färbung annimmt. Die Grenzkonzentration beträgt 10 mg/l.
Ein sehr einfacher Nachweis läßt sich mit einem Stück Aluminiumfolie, das zuvor mit Natronlauge blankgeätzt wurde, durchführen. Auf die abgespülte und getrocknete

Folie wird ein Tropfen Probenlösung gebracht und nach 5 min mit einem Stück Filterpapier wieder entfernt. Die Anwesenheit von Quecksilber wird durch ein nach einigen Minuten auf der Folie sich bildendes weißes «Gewächs» angezeigt. Die Grenzkonzentration liegt bei 2 mg/l.

28.13.1.7. Nachweis von Kadmium

Die Fällung als gelbes Kadmiumsulfid kann als spezifischer Nachweis gestaltet werden, wenn die Kationen, die gleichfalls gefärbte Sulfide bilden, mit Zyanid maskiert werden.

Arbeitsweise:
1 Tropfen Probenlösung in einem Mikroreagenzglas wird mit 1 Tropfen konzentrierter Ammoniaklösung und 1 Tropfen 20%iger Kaliumzyanidlösung versetzt. Die Lösung muß klar und farblos sein – wenn nicht, wird weiteres Zyanid zugegeben. 1 Tropfen der Lösung wird auf ein Filterpapier gebracht und mit 10%iger Natriumsulfidlösung behandelt. Ein gelber Fleck oder Ring zeigt Kadmium an. Die Grenzkonzentration beträgt 100 mg/l.

28.13.1.8. Nachweis von Antimon

Antimon(III)-salze reduzieren in saurer Lösung Phosphormolybdänsäure zu Molybdänblau [100]. Der Nachweis ist in Abwesenheit von Zinn(II)-salzen spezifisch. Wird mit der salzsauren Lösung des Sulfidniederschlags gearbeitet, liegt das Zinn als Tetrachlorid vor und stört den Nachweis nicht.

Reagenzpapier:
Filterpapier wird mit einer 5%igen wäßrigen Phosphormolybdänsäurelösung getränkt und getrocknet.

Arbeitsweise:
1 Tropfen der salzsauren Probenlösung wird auf das Reagenzpapier gegeben und dieses über Wasserdampf gehalten. Eine nach wenigen Minuten entstehende Blaufärbung zeigt Antimon an. Die Grenzkonzentration beträgt 1 mg/l.

28.13.2. Toxische Anionen

28.13.2.1. Nachweis von Fluorid

Nachweise für Fluorid sind im Abschn. 26.1. beschrieben. Sehr einfach in der Arbeitsweise ist die Glasätzprobe [101].

Arbeitsweise:
In einem Reagenzglas werden einige Körnchen Kaliumdichromat in 1 bis 1,5 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Es wird geschwenkt, bis die Wandung des Glases völlig entfettet ist und die Mischung gleichmäßig benetzt. Man fügt einige Körnchen der festen oder 1 Tropfen der flüssigen Probe hinzu und erwärmt. Beim erneuten Schwenken des Glases zeigen ein ungleichmäßiges Ablaufen der Schwefelsäure und die Bildung unbenetzter Zonen Fluorid an. 0,5 µg Fluor können nachgewiesen werden.

28.13.2.2. Nachweis von Nitrit

Der Nachweis von Nitrit erfolgt mit dem beim Nachweis des Chlorpikrins beschriebenen Reagens nach GRIESS, das noch 0,01 µg Nitrit anzeigt.

28.13.2.3. Nachweis von Arsenit und Arsenat

Allgemein werden Arsenite und Arsenate mit der beim Nachweis der arsenhaltigen Kampfstoffe beschriebenen Gutzeit-Probe nachgewiesen. In saurer Lösung werden Arsenite und Arsenate reduziert, während beim Erwärmen der natronalkalischen Lösung mit metallischem Aluminium nur Arsenite zu Arsenwasserstoff reduziert werden. Arsenate und auch Antimonverbindungen, die in saurer Lösung mit nascierendem Wasserstoff SbH_3 bilden, bleiben unverändert. Sollen die Arsenverbindungen neben Antimon nachgewiesen werden, muß das Arsenat in saurer Lösung mit Natriumbisulfit in Arsenit überführt werden; danach wird in alkalischer Lösung reduziert. Bei Abwesenheit anderer jodverbrauchender Substanzen ist in bikarbonathaltiger oder essigsaurer Lösung die Entfärbung von Jodlösung oder blauer Jod-Stärke-Lösung für Arsenite charakteristisch.
Arsenat gibt, in essigsaurer Lösung mit 1%iger Silbernitratlösung versetzt, eine rotbraune Fällung von Silberarsenat.

$$AsO_4^{3\ominus} + 3\,Ag^{\oplus} \rightarrow Ag_3AsO_4 \qquad (28.136)$$

28.13.2.4. Nachweis von Selenit

Durch Erwärmen oder Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure werden Selensäure und Selenate quantitativ zu Selenit reduziert. Selenite beschleunigen katalytisch die Reduktion von Methylenblau durch Alkalisulfide; dieser Effekt wird für einen empfindlichen Nachweis genutzt [102].
Arbeitsweise:
In die Vertiefung einer Tüpfelplatte gibt man 1 Tropfen Probenlösung; in die benachbarte Vertiefung 1 Tropfen Wasser. Danach wird in jede Vertiefung 1 Tropfen 0,2molare Natriumsulfidlösung und 1 Tropfen 0,01%ige Methylenblaulösung gegeben. Eine schnellere Entfärbung im Vergleich zur Blindprobe zeigt Selenit in der Probe an. Die Grenzkonzentration beträgt 1 mg/l.

Kontrollfragen

1. Stellen Sie das Reaktionsschema für den ersten Teil der Schönemann-Reaktion, d. h. die Umsetzung von Phosphororganylen mit Wasserstoffperoxid in alkalischer Lösung auf!
2. Begründen Sie den Einfluß der Reihenfolge und der Art und Weise des Zusammengebens der Reagenzien auf die Empfindlichkeit der Schönemann-Reaktion!
3. Welche fluoreszierenden Reaktionsprodukte bilden sich bei der Oxydation des Indols durch Perphosphonsäure?
4. Geben Sie weitere, analytisch bedeutsame Reaktionen der phosphororganischen Kampfstoffe an!
5. Welche Möglichkeiten zur Identifizierung phosphororganischer Kampfstoffe vom Typ VX gibt es unter Anwendung der chemischen und biochemischen Methoden?
6. Worauf beruht das Prinzip der hydrolytischen Methode zur maßanalytischen Bestimmung der fluorphosphororganischen Kampfstoffe?
7. Wie verläuft die Reaktion zwischen Schwefelyperit und Thymolphthalein in alkalischer Lösung?
8. Welche Derivate des Schwefelyperits sind zu seiner Identifizierung geeignet?
9. Wie ist eine Bestimmung von Sesquiyperit in Gemischen mit Schwefelyperit möglich?
10. Nennen Sie einige Reagenzien, die mit Stickstoffyperit eine charakteristische Fällung geben!
11. Welche chemischen Kampfstoffe geben mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin ein farbiges Reaktionsprodukt? Entwickeln Sie dazu die allgemeine Reaktionsgleichung!
12. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Arsenwasserstoff mit Quecksilberbromid auf!
13. Welche Produkte bilden sich bei der Reaktion von arsenhaltigen Kampfstoffen mit Schwefelwasserstoff?
14. Weshalb muß a-Lewisit vor dem Nachweis mit Ilosvay-Reagens mit starker Alkalilauge behandelt werden?
15. Nennen Sie einen für Adamsit spezifischen Nachweis!
16. Wie verläuft die für Zyanidionen spezifische Berliner-Blau-Reaktion?
17. Worauf beruht die Bildung der Blaufärbung bei der Reaktion von Zyaniden mit Kupfer(II)-salzen und Benzidin?
18. Wie wird die durch Zyanidionen katalytisch geförderte Benzoinkondensation analytisch genutzt?
19. Stellen Sie die allgemeine Reaktionsgleichung für den Ablauf der Reaktion von Zyanhalogeniden mit Pyridin und primären aromatischen Aminen auf!
20. Welche Nachweismöglichkeiten gibt es für BZ?
21. Wie läßt sich CS analytisch nachweisen?
22. Geben Sie ein allgemein für den Nachweis von Kampfstoffen mit aktiver Methylgruppe geeignetes Reagens an, und beschreiben Sie den Mechanismus der Reaktion mit Chloracetophenon!
23. Auf welcher bekannten Farbstoffsynthese beruht der Nachweis des Fluorazetats mit Thiosalizylsäure?
24. Wie ist die Gruppentrennung der Alkaloide durchzuführen?
25. Nennen Sie einige Farb- und Gruppenfällungsreaktionen für Alkaloide!
26. Welche Verbindungen werden als «fester Schwefelwasserstoff» bezeichnet?

29. Biochemische Methoden

29.1. Vorteile der Anwendung biochemischer Methoden 403
29.2. Die Hemmung der Cholinesterase durch phosphororganische Verbindungen 404
29.2.1. Bestimmung der Hemmwirkung 411
29.2.2. Bestimmung der Cholinesteraseaktivität 414
29.2.2.1. Bestimmung der Cholinesteraseaktivität im Serum mit der Warburg-Apparatur 420
29.2.2.2. Bestimmung der Cholinesteraseaktivität nach der elektrometrischen ΔpH-Methode 420
29.2.2.3. Photometrische Bestimmung der Cholinesteraseaktivität 422
29.2.3. Bestimmung der Cholinesteraseinhibitoren 423
29.2.3.1. Nachweis und halbquantitative Bestimmung phosphororganischer Inhibitoren in Wasser mit dem Substrat-Indikator-Papier 428
29.2.3.2. Photometrische Bestimmung mit Indophenylazetat als Substrat 431
29.3. Biochemische Bestimmung phosphororganischer Inhibitoren unter Verwendung anderer Enzyme 432
29.4. Trägerfixierte Enzyme und Enzymelektroden 432
29.4.1. Trägerfixierte Cholinesterasen und ihre analytische Anwendung 433
29.4.2. Enzymelektroden 435
Kontrollfragen 435

29. Biochemische Methoden

29.1. Vorteile der Anwendung biochemischer Methoden

Enzyme werden in zunehmendem Maß als analytische Hilfsmittel eingesetzt. Diese Entwicklung wurde ermöglicht durch die enormen Fortschritte in der Erforschung der Wirkungsweise und der Struktur dieser biologischen Katalysatoren. Grundsätzlich wirken Enzyme in gleicher Weise wie andere Katalysatoren, jedoch sind bei ihnen die katalytischen Prozesse wesentlich höher organisiert. Das zeigt sich an hohen Geschwindigkeitskonstanten und an niedrigen Aktivierungsenergien. Während viele anorganische Katalysatoren erst bei hohen Temperaturen eine ausreichende Aktivität haben, zeigen die Enzyme schon bei physiologischen Temperaturen eine hohe Aktivität.

Enzyme stehen heute dem Analytiker in ständig wachsender Zahl und in immer größerer Reinheit für die Durchführung analytisch auswertbarer In-vitro-Reaktionen zur Verfügung. Die Vorteile der analytischen Verwendung von Enzymen sind die hohe funktionelle Selektivität und Empfindlichkeit.

Wegen der komplizierten räumlichen Struktur der Enzyme können jeweils nur bestimmte Substrate oder Substratgruppen an das Wirkungszentrum gelangen. Von Emil Fischer wurde bereits festgestellt, daß Enzym und Substrat passen müssen wie Schloß und Schlüssel. Diese Modellvorstellung muß allerdings heute etwas abgewandelt werden, denn das Enzym ist keine starre Matrix, sondern kann unter dem Einfluß des Substrats seine räumliche Struktur ändern. Durch diese Eigenschaft der Enzyme können aus Stoffgemischen einzelne Substanzen spezifisch erfaßt werden, wodurch sich langwierige Auftrennungen erübrigen und der Zeitaufwand für die Analyse verringert wird.

Die katalytische Wirkung der Enzyme und die hohe Wechselzahl bei der Spaltung der Substrate verleiht den biochemischen Analysenmethoden eine Empfindlichkeit, die weit über dem durchschnittlichen analytischen Maßstab liegt. Unter der Wechselzahl ist die Anzahl der Substratmoleküle zu verstehen, die von einem Enzymmolekül in einer Minute gespalten wird. So spaltet zum Beispiel ein Molekül Azetylcholinesterase in einer Minute $1{,}5 \cdot 10^7$ Moleküle Azetylcholin. Da andererseits ein Molekül eines Inhibitors ein Enzymmolekül vollständig zu hemmen vermag, kann daraus die außerordentlich hohe Empfindlichkeit der enzymatischen Verfahren für die Bestimmung der phosphororganischen Inhibitoren abgeleitet werden.

Die biochemischen Analysenmethoden finden drei Anwendungsbereiche:
a) Bestimmung der Aktivität der Enzyme;
b) Bestimmung von Substraten;
c) Bestimmung von Enzyminhibitoren (Hemmstoffen).

Im Rahmen der Kampfstoffanalytik sind besonders Methoden zur Aktivitätsbestimmung bestimmter Enzyme zum Zweck der Diagnose von Vergiftungen und Methoden zur Bestimmung von enzyminhibierenden Kampfstoffen von Interesse.
Die Forschungen über die physiologische Wirkung der Kampfstoffe ergaben die Tatsache, daß in den meisten Fällen die Hemmung von Enzymsystemen die Ursache der spezifischen physiologischen Aktivität ist. Ein Teil dieser In-vivo-Effekte[1]) ist auch bei In-vitro-Untersuchungen[2]) feststellbar und bildet die Grundlage hochempfindlicher Nachweis- und Bestimmungsmethoden für die Hemmstoffe. Das Prinzip dieser Methoden ist der Vergleich der Geschwindigkeiten der Spaltung des Substrats durch das Enzym in Gegenwart des zu analysierenden Kampfstoffes (Inhibitor) und ohne ihn. Die Empfindlichkeit der Verfahren wird unter anderem durch die Affinität des Enzyms gegenüber dem Inhibitor und durch die Geschwindigkeit der Spaltung des Substrats bestimmt. Der Grad und die Geschwindigkeit der Hemmung des Enzyms können durch die Wahl bestimmter optimaler Reaktionsbedingungen beeinflußt werden. Die Verwendung des optimalen Substrats beeinflußt die Geschwindigkeit des Erscheinens des analytischen Signals und demzufolge die Empfindlichkeit. Die Ermittlung des optimalen Substrats ist nur möglich, wenn der Mechanismus der katalytischen Wirkung des Enzyms bekannt ist.

29.2. Die Hemmung der Cholinesterase durch phosphororganische Verbindungen

Aus Tabelle 29.1 ist ersichtlich, daß die phosphororganischen Kampfstoffe im Organismus eine Reihe lebenswichtiger Enzyme hemmen. Besonders ausgeprägt ist die Wirkung auf die Cholinesterasen, wobei bekanntlich die Hemmung speziell der Azetylcholinesterase die wesentlichen Merkmale des Vergiftungsbildes bestimmt. Der Mechanismus der katalytischen Wirkung und der Inhibierung dieses für die Nervenfunktion so wichtigen Enzyms wurden unter Verwendung der phosphororganischen Hemmstoffe als «chemische Instrumente» weitgehend aufgeklärt.
Als Cholinesterasen werden alle Cholinester spaltenden Hydrolasen (Esterasen) bezeichnet, die durch Physostigmin in einer Konzentration von 10^{-5} M gehemmt werden. Diese Cholinesterasen werden in zwei Gruppen unterteilt, deren Unterscheidungsmerkmale in der Tabelle 29.2 angeführt sind.

[1]) In vivo = wörtl. «im Leben», das heißt im lebenden Organismus.
[2]) In vitro = im Reagenzglas. Biochemische Reaktion, die nicht im lebenden Organismus durchgeführt wird.

Tabelle 29.1 Hemmwirkung von Kampfstoffen auf Enzyme[1])

Enzym (Quelle)	Inhibitor	pI_{50}	Substrat
AChE (verschiedene)	phosphororganische Kampfstoffe	einige bis 10	Azetylcholinchlorid
SChE (verschiedene)	phosphororganische Kampfstoffe	einige bis über 9	Butyrylcholinjodid und andere
Aliesterase (Pferdeleber)	Sarin	7	3,5-Dichlorindophenylazetat
ATPase	Soman	4	
β- und γ-Chymotrypsin	DFP	etwa 5,3	
Lipase (Milch)	DFP	5,3	
Lipase (Pankreas)	Paraoxon	5,2	
Aliesterase (Leber)	DFP	etwa 6,5	
Esterase (Serum)	Paraoxon	etwa 8	
Dehydrogenase (Hirn)	DFP	etwa 4	
Phosphatase (Niere)	DFP	etwa 3	
Thrombin	DFP	4,5	
Sukzinatdehydrogenase	Soman	3	
Katalase	phosphororganische Insektizide		Wasserstoffperoxid
Urease			Harnstoff
Karboxylase			Brenztraubensäure
Pyruvatoxidase (Hirn)	Lewisit		
Sukzinoxidase	Lewisit		
Pyruvatoxidase	Schwefelyperit		
Hexokinase (Hefe)	Schwefelyperit		
Kreatinphosphokinase	Schwefelyperit		
Pepsin (Schwein)	Schwefelyperit		
Pyrophosphatase (Niere)	Schwefelyperit		
Cholinoxidase	Schwefelyperit	6	
Serumpeptidase	Schwefelyperit		
Sukzinyldehydrogenase	Schwefelyperit		
Lipase	Schwefelyperit		
Xanthinoxidase	Reizstoffe		
Hexokinase			
Urease			
Pyruvatoxidase			

[1]) Nach Literaturangaben zusammengestellt.

Tabelle 29.2 Unterscheidung der Cholinesterasen

	Azetylcholin-Azetylhydrolasen	Azylcholin-Azylhydrolasen
Synonyma	Azetylcholinesterase (AChE), spezifische Cholinesterase, echte Cholinesterase, Erythrozyten-Cholinesterase (EChE), Cholinesterase I	Cholinesterase (ChE), unspezifische Cholinesterase, Pseudocholinesterase, Serumcholinesterase (SChE), Cholinesterase II
hauptsächliches Vorkommen	Blut (Erythrozyten), Gehirn, Nervenenden, elektrisches Organ des Zitteraales (Electrophorus electricus), Schlangengift	Blut (Serum)
Molekularmasse	≈ 260 000	verschiedene Angaben von 200 000 bis 350 000
Aktivität pro mol Wirkstellen (Wechselzahl)	$1{,}5 \cdot 10^7$ $6{,}1 \cdot 10^5$ (Zitteraal)	$5 \cdot 10^4$ SChE (Mensch)
pH-Optimum[1])	8,0–8,5	8,2–8,5
relative Aktivität in der Reihe der homologen O-Azylcholine	Azetyl- > Propionyl- > Butyryl-Cholin	Butyryl- > Propionyl- > Azetyl-Cholin
Hemmung durch Substratüberschuß	Hemmung durch $> 3 \cdot 10^{-3}$ M Azetylcholin	noch keine Hemmung durch 10^{-1} M Azetylcholin
bewirkt Hydrolyse von:		
Tributyrin	–	+
Azetylcholin	+	+
Azetyl-β-methylcholin	+	–
Benzoylcholin	–	+

[1]) Bereich der Wasserstoffionenkonzentration, in dem das betreffende Enzym die höchste Aktivität aufweist.

Die durch das Enzym katalysierte Hydrolyse des Substrats kann durch die Michaelis-Menten-Gleichung charakterisiert werden:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E' + P_1 \xrightarrow{k_3} E \cdot P_2 \xrightarrow{k_4} E + P_2$$

Enzym und Substrat bilden zunächst einen Komplex *(ES)*, aus dem die Produkte der Reaktion hervorgehen. Im Fall der Hydrolyse von Azetylcholin durch AChE wird azetyliertes Enzym und Cholin gebildet; das azetylierte Enzym wird sehr schnell hydrolysiert unter Bildung von Essigsäure und Enzym im ursprünglichen Zustand.

Die katalytische Wirkung der AChE beruht auf der Struktur des Enzymproteins. Durch die Faltung des Proteins nähern sich Aminosäuren aus entfernten Bereichen der Kette und bilden das «aktive Zentrum». Dieses Zentrum enthält zwei «Wirkstellen». Die eine («Anionische Wirkstelle») ist für die Fixierung des Substrats und weitgehend für die Spezifität des Enzyms verantwortlich; die andere («Esteratische Wirkstelle») bewirkt die Spaltung des Substrats.

Über die chemische Natur der Wirkstellen und ihre Wirkungsweise bestehen folgende Vorstellungen: Der Träger der negativen Ladung in der anionischen Wirkstelle ist wahrscheinlich das Karboxylanion einer Aminodikarbonsäure (Asparagin- oder Glutaminsäure). Die Bindung des Substrats erfolgt durch Coulombsche Kräfte zwischen dieser Gruppe und der positiv geladenen quartären Ammoniumgruppe des Azetylcholins. Zur Fixierung des Substrats tragen weiterhin van-der-Waals-Kräfte an den Methylgruppen und der Methylengruppe des Substrats sowie schwache kovalente Bindungen zwischen dem elektrophilen Kohlenstoffatom der Karbonylgruppe und den basischen Gruppen der esteratischen Wirkstelle bei. Auf diese Weise wird das Substratmolekül so orientiert, daß die Karbonylgruppe sich der von der anionischen Wirkstelle etwa 4–5 Å entfernten esteratischen Wirkstelle nähert und günstige Voraussetzungen für die nukleophile Attacke der aktivierten Hydroxylgruppe der esteratischen Wirkstelle auf die Karbonylgruppe geschaffen werden.

In der esteratischen Wirkstelle liegen eine saure und eine basische Wirkgruppe vor, deren Existenz zuerst aus dem reversiblen Aktivitätsverlust beiderseits des pH-Optimums geschlußfolgert wurde. Bei der basischen Wirkgruppe handelt es sich um die nukleophile Hydroxyl-

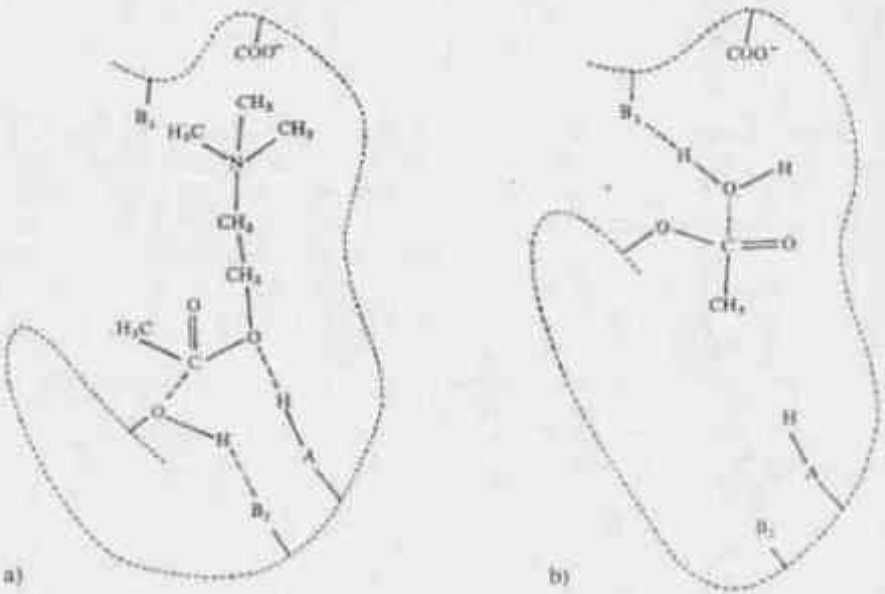
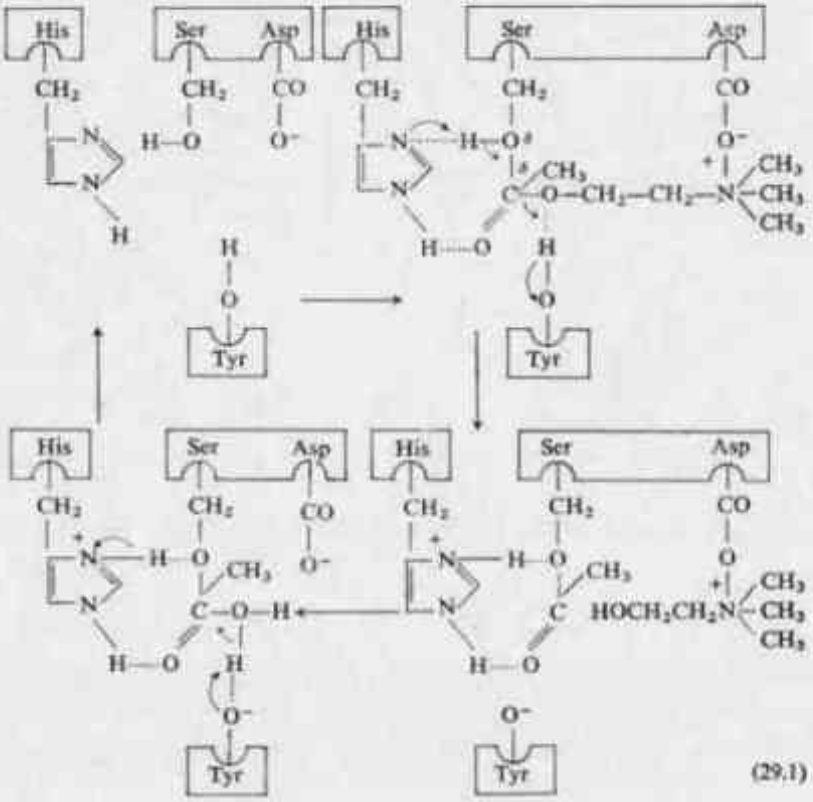


Bild 29.1 Darstellung des aktiven Zentrums der Azetylcholinesterase nach KRUPKA [121]
B_1 und B_2 sind die basischen Gruppen; AH ist die saure Gruppe; OH und COO^- sind Serin-Hydroxygruppe und anionische Wirkstelle
(a): Enzym-Substrat-Komplex (ES) für Azetylcholinesterase
(b): azetyliertes Enzym (EAc)

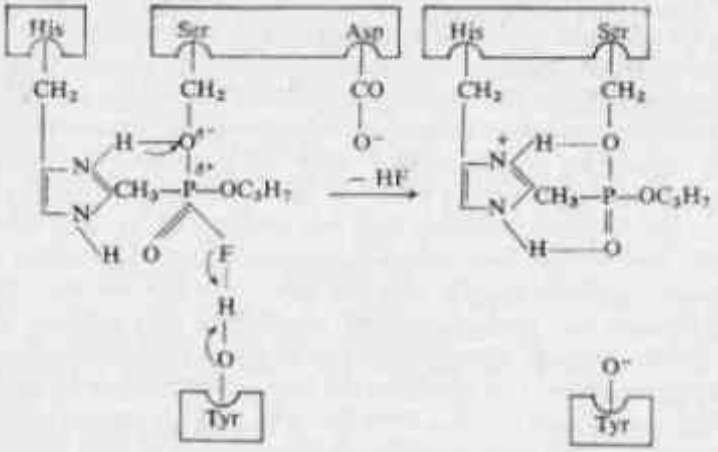
gruppe des Serins. Da Serin unter physiologischen Bedingungen weder Esterhydrolysen katalysieren kann noch mit Alkylphosphaten reagiert, wird angenommen, daß eine Aktivierung durch benachbarte Aminosäurereste stattfindet. Der pK_s-Wert der basischen Wirkstelle wurde zu 5,8–7 ermittelt. Der Imidazol-Ring im Histidin ist die einzige Proteingruppe mit einem pK_s (5,6–7,1) in diesem Bereich. Es wird deshalb angenommen, daß das doppelt gebundene Stickstoffatom des Imidazols der Serin-Hydroxylgruppe ein Proton entzieht und das gebildete Anion das Substrat nukleophil angreift. Das gebildete azetylierte Serin wird durch eine Konformationsänderung in die Nähe einer zweiten Imidazolgruppe gebracht, welche dem Wasser ein Proton entzieht und dadurch die Hydrolyse des azetylierten Serins bewirkt. Die saure Wirkgruppe, bei der es sich vermutlich um die Hydroxylgruppe des Tyrosins handelt, bildet zunächst eine Wasserstoffbrücke zum Alkohol-Sauerstoff und bewirkt im nächsten Schritt die Abspaltung des Cholinrestes. Ein einfaches Schema für den geschilderten Mechanismus der Substratspaltung wurde von KRUPKA [121] dargestellt.

Es muß hinzugefügt werden, daß diese Vorstellungen von der enzymkatalysierten Hydrolyse der Cholinester nicht endgültig sind und zum Beispiel ein weiteres Schema für den Mechanismus entwickelt wurde [295], in welchem die saure Wirkgruppe zunächst als Protonendonator die Abspaltung des Cholins und dann in der Anionform als Protonenakzeptor die Hydrolyse des azetylierten Serins bewirkt.



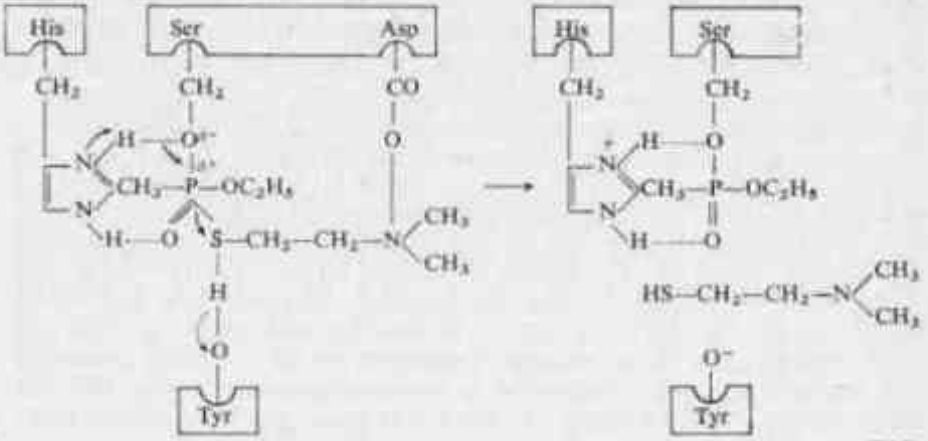
(29.1)

Die irreversible Hemmung der AChE durch die phosphororganischen Kampfstoffe beruht auf einer Phosphorylierung, die im Prinzip der Azetylierung des Enzyms bei der Substrathydrolyse entspricht. Im Unterschied zum azetylierten Enzym wird das phosphorylierte Enzym unter physiologischen Bedingungen aber nur äußerst langsam hydrolysiert. Erst durch stärker nukleophile Reagenzien (Reaktivatoren) wird der Phosphorsäurerest schneller vom Enzym abgelöst. Die Phosphorylierung der AChE durch Sarin kann wie folgt dargestellt werden.



(29.2)

Die außerordentlich hohe Hemmwirkung der Phosphorylcholin- und Phosphorylthiocholinverbindungen («Tammelinsche Ester») zeigt, daß die Affinität eines Inhibitors zum Enzym und damit seine Hemmwirkung analog wie bei den spezifischen Substraten durch Einführung einer kationischen Gruppe unter Berücksichtigung des Abstandes zwischen anionischer und esteratischer Wirkstelle (2 CH_2-Gruppen) erhöht werden kann.



(29.3)

Das phosphorylierte Enzym geht in einer mit unterschiedlicher Geschwindigkeit verlaufenden Folgereaktion in einen nicht mehr reaktivierbaren Zustand über («Alterung»). Da bei einer durch Sarin gehemmten und gealterten AChE abgespaltener Isopropylalkohol nachgewiesen wurde, beruht diese Alterung höchstwahrscheinlich auf einer Dealkylierung. Im Fall der durch Soman phosphorylierten AChE ist diese Reaktion bereits nach 2 bis 5 min abgelaufen.

Die phosphororganischen Hemmstoffe sind Kompetitivinhibitoren und stehen, wie aus den vorstehenden Darlegungen ersichtlich ist, mit wenigstens einer der gleichen Wirkstellen des Enzyms wie das Substrat in Wechselwirkung. Daraus resultiert, daß bei Anwesenheit von Substrat die Geschwindigkeit der Reaktion des Inhibitors mit dem Enzym mit steigender Substratkonzentration abnimmt. Es ist also notwendig, bei Inhibitorbestimmungen erst das Enzym mit dem Inhibitor zu inkubieren und danach das Substrat zur Ermittlung der Restaktivität zuzusetzen. Ein weiterer für analytische Methoden sehr wichtiger Faktor ist die unterschiedliche Geschwindigkeit der Reaktion der einzelnen phosphororganischen Hemmstoffe mit dem Enzym, die bei der Wahl der Inkubationszeit berücksichtigt werden muß. Dialkylaminoalkylfluorphosphonate reagieren sehr schnell mit dem Enzym, O-Alkyl-methylfluorphosphonate (Sarin, Soman) nur wenig langsamer, die O-Alkyl-S-(N,N-Dialkylaminoalkyl)-alkylthiolphosphate und -phosphonate (V-Stoffe) dagegen ziemlich langsam. Die Beziehungen zwischen der Hydrolysebeständigkeit der Verbindungen und der Geschwindigkeit der Inhibierungsreaktion sind offensichtlich. Das ist verständlich, da die katalysierte Hydrolyse der phosphororganischen Verbindungen als Modellreaktion für die Phosphorylierung des Enzyms angesehen werden kann. An die Stelle des Hydroxid-Ions bei der S_N2-Reaktion tritt das nukleophile Zentrum am Enzym. Beim nukleophilen Angriff des Enzyms auf das Phosphoratom wirken sich die Unterschiede in der Ladungsverteilung zwischen dem Phosphoratom und den verschiedenen Nachbaratomen (F, S, O) in der gleichen Weise wie bei der Hydrolyse auf die Reaktionsfreudigkeit mit dem nukleophilen Reagenz aus. Da die Reaktion der phosphororganischen Hemmstoffe mit dem Enzym wesentlich schneller als mit dem Hydroxid-Ion abläuft, kann eine für die Folgereaktion günstige Fixierung an den Wirkstellen des Enzyms angenommen werden.

Die vorstehenden Betrachtungen über die Substratspaltung und Hemmung der AChE sind in vieler Hinsicht auf die unspezifischen Cholinesterasen (ChE) übertragbar. Aus dieser Gruppe von Esterasen konnten hochgereinigte Präparate wie bei der AChE bisher noch nicht hergestellt werden, weshalb die Eigenschaften und die Struktur nicht so detailliert bekannt sind. So ist zum Beispiel die Existenz einer anionischen Wirkstelle bei der ChE umstritten, und man neigt zur Ansicht, daß die Fixierung des Substrats bei der ChE hauptsächlich durch van-der-Waalsche Kräfte bewirkt wird. Die zweifellos bestehenden Unterschiede in der Struktur der Wirkungszentren sind auch aus der unterschiedlichen Substratspezifität (siehe Tabelle 29.2) und aus der unterschiedlichen Hemmbarkeit durch selektive Inhibitoren ersichtlich. So ist O-Äthyl-S-(N,N-dimethylaminoäthyl)-methylthiophosphonat ein selektiver Inhibitor der AChE, während 0,0-Diäthyl-S-(N,N-dimethylaminoäthyl)-thiolphosphat stärker die ChE inhibiert [122].

Neuere Untersuchungen [165] mit selektiven phosphororganischen Inhibitoren zeigen, daß im Inhibierungsprozeß der Cholinesterasen die hydrophobe Sorption an hydrophoben Regionen in den Wirkungszentren der Enzyme eine wichtige und manchmal entscheidende Rolle spielt. Durch die Wechselwirkung dieser hydrophoben Bereiche mit den Alkylradikalen der Inhibitoren läßt sich beispielsweise auch die außerordentlich hohe Anticholinesteraseaktivität der Pinakolester (Soman) erklären, da festgestellt wurde, daß sich sowohl bei der AChE wie bei der ChE in der Nähe der anionischen Wirkstelle ein hydrophober Bereich befinden muß, der am komplementärsten für Radikale mit stark verzweigter Butylgruppe ist. Weiterhin wurde festgestellt, daß sich unmittelbar um die anionische Wirkstelle herum ein hydrophober Bereich befinden muß, dem bei der ChE eine größere Bedeutung für die Substratfixierung zukommt als bei der AChE. In der Nähe der esteratischen Wirkstelle werden bei der AChE ein und bei der ChE zwei weitere hydrophobe Bereiche vermutet. Es ist wahrscheinlich, daß diese Unterschiede in bedeutendem Maße die verschiedenen Eigenschaften der beiden Cholinesterasen bestimmen.

29.2.1. Bestimmung der Hemmwirkung

Die Charakterisierung der Inhibitorwirkung erfolgt durch Bestimmung der Inhibitorkonzentration, die unter bestimmten Bedingungen das Enzym zu 50% hemmt. Diese Konzentration wird als I_{50} bezeichnet; meist wird sie in der Form ihres negativen Logarithmus als pI_{50} angegeben.

$$pI_{50} = -\log I_{50}$$

Diese Werte sind typische Konstanten der Substanzen (vgl. Tabelle 29.3). Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der Werte ist ihre Bestimmung unter exakt definierten Bedingungen, das heißt bei bestimmter Temperatur, Inkubations- und Reaktionszeit, Enzym- und Substrat-Konzentration und bestimmtem pH-Wert. So wird zum Beispiel bei der elektrometrischen Methode das Enzym 30 min bei 25 °C inkubiert; der Ausgangs-pH-Wert ist 8,0, und man läßt 60 min bei einer Substratkonzentration von $7{,}3 \cdot 10^{-3}$ mol ACh/l reagieren [123]. Zur Ermittlung der I_{50} wird die Aktivität bei verschiedenen Inhibitorkonzentrationen gemessen. Man fertigt ein Diagramm an, in dem das gemessene Verhältnis inhibiertes Enzym zu nichtinhibiertem Enzym (in Prozent Hemmung) gegen den negativen Logarithmus der Inhibitorkonzentration aufgetragen wird. Ein Beispiel für diese Verfahrensweise zeigt Bild 29.1. Die Aussagekraft der pI_{50}-Werte wird eingeschränkt durch verschiedene Nebenreaktionen, die abhängig von den Eigenschaften des Inhibitors und des Enzyms und den Versuchsbedingungen ablaufen. Solche Nebenreaktionen, die mit der Enzyminhibierung konkurrieren, sind die spontane Hydrolyse, die Hydrolyse des Inhibitors durch im Enzym enthaltene Phosphorylphosphatasen, die Adsorption an der Wandung der Glasgefäße bei sehr verdünnten Lösungen und die Reaktion mit anderen aktiven Gruppen der anwesenden Proteine, außerdem können bei schwachen Inhibitoren Hemmung und Reaktivierung gleichzeitig verlaufen.

Tabelle 29.3 pI_{50}-Werte und Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Inhibierung von Cholinesterasen und die alkalische Hydrolyse

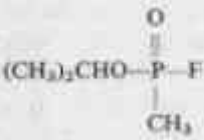
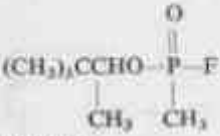
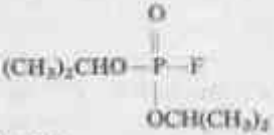
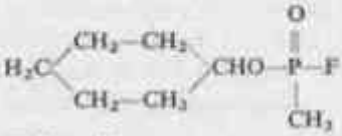
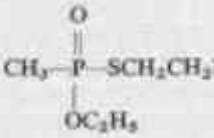
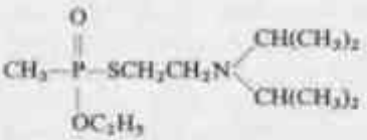
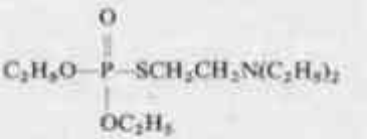
Inhibitor	pI_{50}		k_2 bei 25 °C $l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$		k_2 OH^- bei 25 °C $l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	AChE	BuChE	AChE	BuChE	
 (Sarin)	8,9	8,4	$1{,}4 \cdot 10^7$	$1{,}7 \cdot 10^7$	1560
 (Soman)	9,2	8,6	$6 \cdot 10^7$	$2{,}1 \cdot 10^7$	83,3[3])
 (DFP)	6,6	7,8	$4{,}8 \cdot 10^6$	$1{,}5 \cdot 10^7$	49,8
 (Zyklosarin)	10,1[1])		$3{,}3 \cdot 10^8$	$1{,}6 \cdot 10^7$	
	11,0	8,4		$1{,}1 \cdot 10^7$ [2])	18300
	9,1	7,9		$1{,}2 \cdot 10^5$	12

Tabelle 29.3 (Fortsetzung)

Inhibitor	pI_{50}		k_2 bei 25 °C $l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$		k_2 OH^- bei 25 °C $l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$
	AChE	BuChE	AChE	BuChE	
 (VX)				$2{,}3 \cdot 10^6$	1,2[2])
 (Amiton)	7,9[4])	8,3	$2{,}5 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^7$	0,8

[1]) Rindererythrozytenesterase.
[2]) Bei Anwesenheit von Substrat in einer Konzentration von $1{,}87 \cdot 10^{-2}$ mol/l.
[3]) In Meerwasser.
[4]) Bei 37,5 °C.
[5]) Bei 20 °C.

Von einigen Autoren wird die Angabe der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Reaktion zwischen Inhibitor und Enzym

$$EH + P \cdot X \rightarrow E \cdot P + HX$$

für spezifischer und besonders bei langsam reagierenden Inhibitoren für abhängiger von den Substanzeigenschaften gehalten (in Tabelle 29.3 sind einige in der Literatur genannte Werte für k_2 angeführt), doch kann man die I_{50}- oder pI_{50}-Werte als aussagekräftiger hinsichtlich der Toxizität der Inhibitoren ansehen.
Das beweist die Tatsache, daß die langsam mit dem Enzym reagierenden V-Stoffe

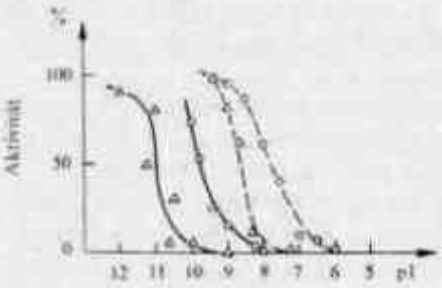


Bild 29.2
Diagramme zur Ermittlung der pI_{50}-Werte
——— AChE; – – – ChE;
△ Methylfluorphosphorylcholin;
○ Methyläthoxyphosphorylcholin (V-Stoff)
(Entnommen aus: Tammelin, L.-E.; Ark. Kem. **12** (1958), S. 287.)

etwa die gleiche hohe Toxizität wie die sehr schnell reagierenden Methylfluorphosphorylcholine aufweisen.
Zwischen dem I_{50}-Wert und der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten k_2 besteht die folgende Beziehung:

$$k_2 = \frac{0{,}695}{I_{50} \cdot t}$$

29.2.2. Bestimmung der Cholinesteraseaktivität

Während die Aufgabe der AChE, der schnelle Abbau des bei der Übertragung von Nervenimpulsen gebildeten Azetylcholins, feststeht, ist die physiologische Funktion der ChE noch nicht restlos geklärt. Bei Vergiftungen mit Organophosphorverbindungen kann eine Verminderung der ChE-Aktivität festgestellt werden, die aber nicht immer im Verhältnis zur Schwere der klinischen Symptome steht. So ist eine Senkung der Aktivität um 85% ihres Ausgangswerts ohne Vorliegen von Symptomen festgestellt worden; andererseits können bei Vergiftungen durch Inhalation starke Symptome ohne merkliche Änderung der Aktivität auftreten. Im allgemeinen bietet aber die Bestimmung der Aktivität der ChE im Serum eine gute Möglichkeit, Vergiftungen mit Phosphororganylen zu diagnostizieren. Ein Abfall auf 40% des Normalwerts kann als Beginn einer Schädigung gewertet werden, falls andere Faktoren, die die Aktivität erniedrigen, wie Hepatitis, Anämie oder verschiedene Infektionskrankheiten, ausgeschlossen werden können. Einen zuverlässigeren, jedoch weniger empfindlichen Indikator für die Vergiftung mit Phosphororganylen stellt die Bestimmung der AChE-Aktivität dar. Für die prophylaktische Untersuchung von mit phosphororganischen Verbindungen Beschäftigten ist sie daher weniger geeignet, hinzu kommt, daß die ChE-Aktivität auf Grund der größeren Substratauswahl leichter meßbar ist.
Zur Aktivitätsbestimmung der AChE im Blut von Menschen und Säugetieren werden die roten Blutkörperchen (Erythrozyten) hämolysiert; die ChE wird im Serum bestimmt. Bei Bestimmungen im Vollblut kann eine Differenzierung durch Wahl spezifischer Substrate, wie Azetyl-β-methylcholin für AChE und Butyrylcholin für ChE, oder durch Verwendung bestimmter Substratkonzentrationen erfolgen. Das letztere Verfahren beruht auf der schon genannten Inhibierung der AChE durch höhere Substratkonzentrationen. So wird bei einer Konzentration von 10^{-3} M Azetylcholin vorwiegend die AChE, bei 10^{-1} M die ChE erfaßt. Allerdings wird jeweils das andere Enzym im bestimmten Maß (etwa $\frac{1}{3}$) miterfaßt.
Die Bestimmung erfolgt entweder durch Ermittlung der Geschwindigkeit der enzymatischen Substratspaltungsreaktion («Kinetische Methode») oder durch Bestimmung der Endprodukte oder des nicht umgesetzten Substrats («Endwert-Methode»).
Zur Kennzeichnung der Enzymaktivität werden in Abhängigkeit von der Bestimmungsmethode verschiedene Maßzahlen verwendet. Bei der klassischen manometrischen Methode ist die freigesetzte Kohlensäuremenge das Maß für die Aktivität.

Ammon [12] bezeichnet als «Cholinesterase-Einheit» die Enzymmenge, die in 1 h bei 37 °C und pH 7,4 10^{-6} M Azetylcholin zu spalten vermag. Diese Azetylcholinmenge entspricht auch 10^{-6} M Kohlensäure (= 22,4 mm^3). Für die Beurteilung der im Blut einer Kontrollperson ermittelten Aktivität ist die Kenntnis der Normalwerte und ihrer Streuungsbreite wichtig. Bei einem Ansatz mit 0,05 ml Serum wird für die manometrische Methode unter Einhaltung der genannten Bedingungen ein Normalwert von 7 bis 10 Cholinesteraseeinheiten angegeben [12]. Bei der kolorimetrischen Methode durch Bestimmung des nicht umgesetzten Azetylcholins [13] wird als Cholinesteraseeinheit die Anzahl Mikromol Azetylcholin angegeben, die durch 1 ml Serum in 1 h bei 37 °C hydrolysiert werden. Das entspricht dem 20fachen der Ammonschen Einheit. Als Normalwert werden 130 bis 310 Einheiten angegeben.

Bei den elektrometrischen Methoden wird die Cholinesteraseaktivität durch den pH-Abfall nach 60 min Reaktionszeit ausgedrückt. Als Normalwert bei 25 °C und Verwendung von 0,2 ml Serum gilt ein ΔpH-Wert von 0,70 bis 1,05 [14].

Für die Bestimmung der Cholinesteraseaktivität ist eine erhebliche Anzahl von Verfahren ausgearbeitet worden. Die zuverlässigsten Werte liefern die auf der Bestimmung des gebildeten Produkts beruhenden Methoden, bei denen eine lineare Beziehung zwischen Enzymaktivität und Meßwert besteht. Obwohl umständlich in der Ausführung, ist die manometrische Methode in dieser Hinsicht noch nicht übertroffen worden. Einfach in der Arbeitsweise sind die elektrometrischen Methoden, die besonders bei Verwendung eines Autotitrators durch die Konstanthaltung des die Enzymaktivität beeinflussenden pH-Wertes sehr exakte Werte geben. Im folgenden wird eine Übersicht über die verschiedenen Verfahren zur Aktivitätsbestimmung gegeben. Für eine ausführliche Beschreibung wurden aus den genannten Gründen die manometrische und die elektrometrische Methode ausgewählt.

I. Bestimmung der bei der Spaltung von Karboxylcholinen gebildeten Säure

1. Manometrische Methoden [125, 126, 127]
   Sie beruhen auf der Messung des CO_2-Volumens, das durch die bei der Spaltung von Azetylcholin gebildete Essigsäure aus Bikarbonatpuffer freigesetzt wird. Es wird mit der bekannten Warburg-Apparatur gearbeitet. Ein besonders für die Messung der Inhibierung der ChE geeignetes, neues Warburg-Kölbchen wird von Adam [131] beschrieben.

2. Titrimetrische Methoden
   Die freigesetzte Säure wird nach Zugabe eines geeigneten Indikators (Bromthymolblau, Phenolrot) oder bei Kontrolle mit einem pH-Meßgerät in 5-min-Abständen über den Zeitraum von 1 h mit Natronlauge jeweils wieder auf den gleichen pH-Wert titriert. [132]
   Sehr vorteilhaft ist die Titration mit einem Autotitrator, durch den der pH-Wert automatisch konstant gehalten wird, so daß die Enzymaktivität während der Messung keine Änderung erfährt [129].

3. Elektrometrische Methoden (ΔpH-Methoden)

Bei diesen Verfahren wird die durch die Säure bewirkte pH-Änderung nach Ablauf einer bestimmten Zeit mit einem pH-Meßgerät gemessen. Es wird ein spezieller von MICHEL [130] entwickelter Puffer mit einem Ausgangs-pH-Wert von 8,0 verwendet, dessen Puffereigenschaften eine lineare Beziehung zwischen der Enzymaktivität und der pH-Änderung garantieren. Ein weiterer Vorteil der Methode liegt in der Möglichkeit, parallel eine größere Anzahl von Proben zu untersuchen. Die Methode, deren Ergebnisse als ΔpH-Wert erscheinen, kann durch Zugabe von Standardsäure zum Puffer-Enzym-Gemisch auf Mikromol gespaltenes Azetylcholin geeicht werden. Der Abfall des pH-Wertes bei bestimmten Säuremengen wird gemessen, und an Hand dieser Werte wird eine Eichkurve aufgestellt, aus der man die Menge an gespaltenem Substrat ablesen kann.

4. Kolorimetrische Methoden mit pH-Indikator

Die Enzymprobe wird mit Substrat und einem geeigneten Indikator versetzt, danach bestimmt man die Zeit bis zur Farbgleichheit mit einer Standardlösung. Der pH-Wert der mit Puffer oder durch Zugabe entsprechender Säuremengen hergestellten Standardlösung liegt zweckmäßigerweise im Bereich der empfindlichsten Farbänderung des Indikators, zum Beispiel bei Bromthymolblau bei pH 6,8 bis 7,2. Die Messung der Zeit kann durch visuell-kolorimetrische oder photometrische Bestimmung der Farbgleichheit erfolgen. Weitere geeignete Indikatoren sind Phenolrot und m-Nitrophenol.

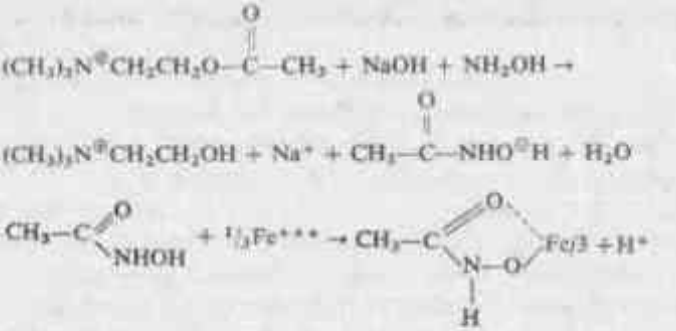
5. Methoden mit Substrat-Indikator-Papieren

Diese durch HERZFELD und STUMPF [133] durch Modifizierung der Indikatormethode entwickelten Papiere werden für die klinische Schnellbestimmung der AChE und ChE verwendet und sind mit Azetylcholin als Substrat und Bromthymolblau unter den Bezeichnungen «Acholest» [134] und «Biophan C» [135] im Handel. Schneller in der Anzeige und spezifisch für ChE ist das von MATOUŠEK und ČERMAN [136] beschriebene Papier mit Butyrylcholin als Substrat. Nach Inkubation der Papiere auf einem Objektträger mit einem Serumtropfen (0,05 ml) wird die Zeit bis zur Farbgleichheit mit einem Standard (pH 6,47) gemessen.

In einem Patent der Firma Merck [166] wird ein mit einer alkoholischen Lösung von 15% Azetylcholinchlorid und 0,1% Indikatormischung (Phenolrot und Naphtholphthalein 1:1) getränktes Papier beschrieben. Nach dem Auftropfen des Serums (0,04 ml je cm^2) wird in 6 bis 8 min eine in Abhängigkeit von der ChE-Aktivität unterschiedliche Menge Substrat gespalten, und im pH-Bereich von 6 bis 8 stellen sich verschiedene Färbungen des Indikators ein, die mit einer Farbskala verglichen werden.

II. Bestimmung des nichtgespaltenen Azetylcholins

Nach 30 oder 60 min Reaktionszeit wird durch Zugabe alkalischer Hydroxylaminhydrochloridlösung das überschüssige Azetylcholin zu Hydroxamessigsäure umgesetzt, die bei pH 1,0 bis 1,4 mit Eisen(III)-chlorid ein rotbraunes Innerkomplexsalz mit einem Absorptionsmaximum von 520 nm bildet



Die ursprünglich von HESTRIN [137] ausgearbeitete Methode liefert insbesondere nach der von PILZ [138] beschriebenen Arbeitsweise sehr zuverlässige Werte und wird häufig verwendet. Die Bestimmung des überschüssigen Azetylcholins kann auch nach dem Prinzip der Schönemann-Reaktion (vgl. Abschn. 28.1.) erfolgen [139].

III. Bestimmung der Spaltprodukte von Karboxylthiocholinen

Karboxylthiocholine werden schneller als die Cholinester gespalten und finden wegen der vielseitigen Bestimmungsmöglichkeiten des Spaltprodukts Thiocholin weitgehende Anwendung. Im einfachsten Fall wird die Abnahme des Substrats durch UV-spektralphotometrische Messung (Maxima des Azetylthiocholins bei 226 oder des Butyrylthiocholins bei 250 nm) bestimmt.

1. Kolorimetrische Bestimmung des Thiocholins

   Mit Nitroprussidnatrium bildet Thiocholin eine Färbung (λ_{max} 520 nm). Eine weitere photometrische Methode beruht auf der Messung der gelben Färbung, die bei der Reaktion von Thiocholin mit 5,5-Dithio-bis-(2-nitrobenzoesäure) gebildet wird [140]. Diese Methode ist sehr bequem in der Arbeitsweise und erfordert nur einen geringen Zeitaufwand.

2. Elektrochemische Bestimmung

   Ein modernes Verfahren [142] basiert auf der Depolarisation einer Platinelektrode durch das Thiocholin, das an der Anode zum Disulfid oxydiert wird. Es wird in Tris-Puffer bei pH 7,4 mit Substratkonzentrationen von $2 \cdot 10^{-3}$ M Butyrylthiocholinjodid bei ChE und der gleichen Konzentration Azetylthiocholinjodid bei AChE gearbeitet. Eine Kalomel- und zwei Platinelektroden werden in die Substrat-Puffer-Lösung getaucht. An die Platinelektroden wird ein konstanter Strom von 25 µA angelegt. Nach der Zugabe der Enzymlösung wird die Spannungsänderung zwischen der Platinanode und der Kalomelelektrode durch ein automatisches Registriergerät gegen die Zeit aufgezeichnet. Von der erhaltenen Kurve wird die Neigung $\Delta E/\Delta t$ (in Millivolt je Sekunde) bestimmt und aus einer Eichkurve, die mit bekannten Enzymaktivitäten aufgenommen wurde, kann die Aktivität des Probenenzyms ermittelt werden.

   Das Verfahren ist zur Bestimmung von Enzymaktivitäten und zur Konzentrationsbestimmung von Substraten und Inhibitoren verwendbar. Die Anwesenheit von Jodidion in der Lösung zur Bildung des Ausgangspotentials ($2J^{\ominus} \rightarrow J_2 + 2e^-$)

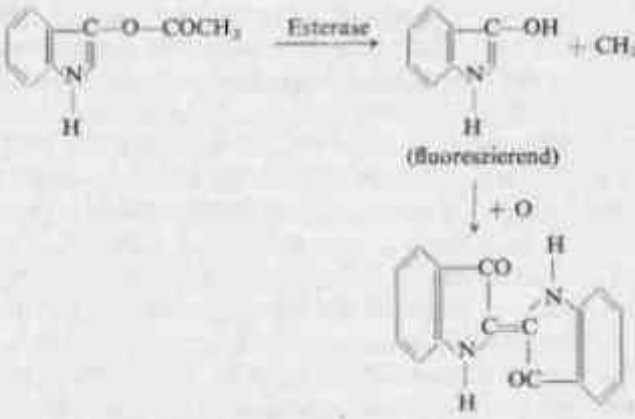
ist unerläßlich und wird durch die Verwendung des Jodids des Azetylthiocholins gewährleistet.

Da Azetylthiocholin polarografisch inaktiv ist, Thiocholin dagegen eine für —SH-Gruppen typische anodische Stufe zeigt, kann aus dem Anwachsen der anodischen Stufe in der Zeiteinheit ein Maß für die Aktivität der Cholinesterase abgeleitet werden [143]. Die polarografische Bestimmung ist wenig zeitaufwendig.

Sehr elegant ist die Aktivitätsbestimmung mit Hilfe einer für Azetylcholinionen selektiven Flüssigmembranelektrode [167]. Das Selektivitätsverhältnis der Elektrode gegenüber Cholin beträgt 15:1. Das gegen eine Kalomelelektrode gemessene Potential zeigt Linearität der Kurve $E = f(\lg a)$ bis 10^{-3} M Azetylcholin. Zur Berechnung dient die Zeit zur Konzentrationsänderung des Substrats von $1{,}95 \cdot 10^{-3}$ M auf $1{,}85 \cdot 10^{-3}$ M. Als Einheit wird die Enzymmenge angegeben, die bei pH 8,0 in 1 min $1 \cdot 10^{-5}$ mol Substrat hydrolysiert.

IV. Bestimmung mit chromogenen und fluorogenen Substraten[1])

Die Verwendung von Substraten, die bei der Abspaltung der Karboxylgruppe ein farbiges oder fluoreszierendes Produkt bilden, ist für die histochemische Lokalisierung und für die kolorimetrische und fluorometrische Bestimmung der Aktivität von Esterasen sehr vorteilhaft. Einige dieser Substrate werden spezifisch von bestimmten Esterasen gespalten. Für histochemische Studien am gebräuchlichsten sind Indoxylazetat und einige halogensubstituierte Derivate des Indoxylazetats, vorwiegend das 5-Brom-4-chlorindoxyl. Die Auswertung oder Messung erfolgt entweder über das fluoreszierende Indoxyl [157] oder kolorimetrisch nach Oxydation zu Indigo oder Indigoderivaten [144].



(29.6)

Von GUILBAULT [168] wird an Stelle des Indoxylazetats das N-Methylindoxylazetat empfohlen, das schneller gespalten wird und dessen fluoreszierendes Spaltprodukt N-Methylindoxyl eine größere Stabilität gegenüber der Luftoxydation zum nichtfluoreszierenden Indigogrün zeigt, wodurch die Fluoreszenzmessung genauer wird.

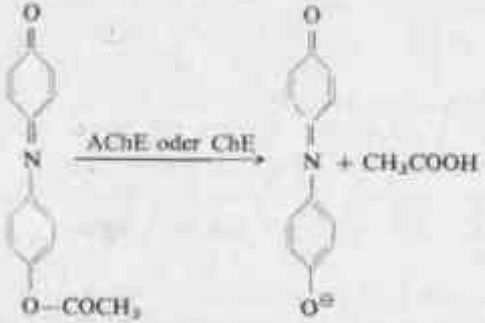
Die Spaltung von Resorufinazetat durch ChE bei pH 7,4, durch Phosphatase und

[1]) Substrate, die bei der enzymatischen Spaltung ein farbiges oder fluoreszierendes Produkt ergeben.

α- und γ-Chymotrypsin ergibt das stark fluoreszierende Resorufin, von dem noch 10^{-8} mol fluorometrisch erfaßbar sind [158].

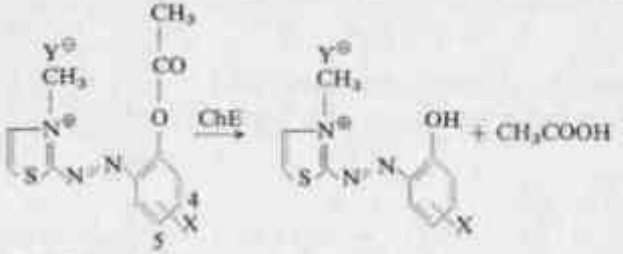
Die Fluoreszenz des bei der enzymatischen Spaltung von α- und β-Naphthylazetat gebildeten Naphthols wird gleichfalls für die sehr empfindliche Messung von Enzymaktivitäten genutzt. Desgleichen wird bei der Hydrolyse von Methylumbelliferonazetat durch ChE in Phosphatpuffer von pH 8,0 das stark fluoreszierende Methylumbelliferon erhalten [171].

Einige Methoden beruhen auf der Messung der Spaltung von Indophenylazetat bei pH 8,0 [145]; die blaue Farbe des gebildeten Indophenols wird bei 625 nm gemessen. Das Verfahren gibt exakte und reproduzierbare Werte bei 25 bis 150 Cholinesterase-einheiten nach AMMON.



(29.7)

Nachteilig bei diesem Substrat ist, daß das gebildete Phenolation erst bei pH-Werten über 9,5 vollständig dissoziiert ist und somit bei der Kolorimetrie bei dem für die Substratspaltung optimalen pH-Wert von 8,0 nicht die maximale Empfindlichkeit erreicht werden kann. Dagegen ist die Verwendung von 2,6-Dichlorindophenylazetat vorteilhaft, weil in diesem Fall das Phenolation bereits bei pH 6,5 vollständig dissoziiert ist und die Spaltung dieses Substrats zudem mit etwa dreimal höherer Geschwindigkeit erfolgt [169]. Die Farbmessung erfolgt bei 610 nm. Weitere gut geeignete chromogene Substrate sind einige 1-(2-Thiazolylazo)-2-azetoxybenzol-Derivate [170]:



(29.8)

X = 5—CH_3; Y = $(CH_3)_2SO_4$ gelb → blau (585 nm)
X = 4—$N(CH_3)_2$; Y = J blau → rot (485 nm)

Die Hydrolyse von Substraten dieser Art erfolgt mit optimaler Geschwindigkeit in Phosphatpuffer bei pH 7,0.

9.2.2.1. Bestimmung der Cholinesteraseaktivität im Serum mit der Warburg-Apparatur [125]

Reagenzien:

A. Natriumbikarbonat/Ringer-Lösung
Es werden gemischt: 30 ml 1,26%ige $NaHCO_3$-Lösung, 100 ml 0,9%ige NaCl-Lösung, 2 ml 1,2%ige KCl-Lösung und 2 ml 1,76%ige $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$-Lösung.

B. Substratlösung
50 mg Azetylcholinchlorid werden in 10 ml Lösung A gelöst (täglich frisch ansetzen!).

Arbeitsweise:
Es wird mit einem Meßvolumen von 2 ml gearbeitet; die Meßtemperatur beträgt 37 °C; die Gasphase enthält 5 Vol.-% CO_2 in Stickstoff. In den Hauptraum der Warburg-Kölbchen werden 1,5 ml Substratlösung, in den Ansatz 0,5 ml des 1:50 mit Lösung A verdünnten Serums gegeben. Nach 10minütigem Eintemperieren werden die Manometerhähne geschlossen, und das Serum wird in den Hauptraum eingekippt. Im Abstand von jeweils 10 min liest man 1 h die Manometer ab und notiert die Ablesungen. Zu jeder Bestimmung wird ein Kontrollwert zur Messung der Spontanhydrolyse des Substrats angesetzt, der statt Serum Lösung A enthält.

Berechnung:
Die abgelesene Druckzunahme (in Millimeter Brodie-Lösung) wird jeweils um den Betrag des Kontrollwerts korrigiert; die korrigierten Werte werden mit der Gefäßkonstanten multipliziert. Die Milliliter Kohlendioxid werden gegen die Zeit aufgetragen; nach grafischer Mittelung wird der 60-min-Wert durch 22,4 µl dividiert, und man erhält die Mikromol Essigsäure (= Mikromol gespaltenes Azetylcholin). Da 0,01 ml Serum eingesetzt wurde, ist zur Umrechnung auf Cholinesteraseeinheiten mit 100 zu multiplizieren. Der Normalwert liegt bei 140 bis 200 Einheiten.

Anmerkung:
Über die allgemeine Arbeitsweise mit Warburg-Apparaturen, die einige Übung verlangt, informiere man sich in der einschlägigen Literatur [164].

29.2.2.2. Bestimmung der Cholinesteraseaktivität nach der elektrometrischen ΔpH-Methode [124]

Reagenzien:

A. Pufferlösung (Michel-Puffer)
1,2371 g Veronalnatrium[1]) (0,006 m), 0,1361 g Kaliumdihydrogenphosphat (0,001 m) und 17,535 g Natriumchlorid (0,3 m) werden in 900 ml kohlendioxidfreiem Wasser gelöst und mit 10 ml 0,1normaler Salzsäure versetzt. Nach dem Auffüllen auf 1 l wird bei 25 °C der pH-Wert gemessen, der bei 8,00 liegen soll. Wenn not-

[1]) Diäthylbarbitursaures Natrium.

wendig, wird er mit 0,1normaler Salzsäure genau eingestellt. Zur Konservierung werden 2 Tropfen Toluol zugesetzt.

B. Substrat

3 g Azetylcholinbromid werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 2 Tropfen Toluol versetzt. Die Lösung wird im Kühlschrank aufbewahrt.

Arbeitsweise:

In einem 50-ml-Erlenmeyer-Kolben werden 10 ml destilliertes Wasser, 0,2 ml Serum und 10 ml Puffer (A) pipettiert. Diese Mischung läßt man 10 min im Thermostaten auf 25 °C eintemperieren und bestimmt dann mit einer Glaselektrodenmeßkette und einem pH-Meßgerät den pH-Wert auf 0,01 pH genau. Danach gibt man 2 ml Substrat (B) zu, vermischt schnell und notiert die Zeit. Nach genau 60 min wird der pH-Wert erneut gemessen. Bei der Bearbeitung mehrerer Proben setze man in kurzen Zeitabständen an; die Elektrode wird dann jeweils 30 bis 60 s vor der Messung eingetaucht, um das System zu temperieren.

Berechnung:

$$\Delta pH/h = \left(\frac{pH_1 - pH_2}{t_2 - t_1} - b\right) \cdot F;$$

pH_1 – Anfangs-pH-Wert
pH_2 – End-pH-Wert
t_1 – Zeit der Zugabe des Substrats
t_2 – Zeit des Ablesens von pH_2
b – Korrekturfaktor für die spontane Hydrolyse entsprechend pH_2
F – Korrekturfaktor der Abweichungen der $\Delta pH/h$

Tabelle 29.4 Korrekturfaktoren

pH_2	b	F
7,9	0,09	0,98
7,8	0,07	1,0
7,7	0,06	1,01
7,6	0,05	1,02
7,5	0,04	1,02
7,4	0,03	1,01
7,3	0,02	1,01
7,2	0,02	1,0
7,1	0,02	1,0
7,0	0,01	1,0
6,8	0,01	1,0
6,6	0,01	1,01
6,4	0,01	1,02
6,2	0,01	1,04
6,0	0,01	1,09

Anmerkungen:
Falls das Verfahren zur Aktivitätsbestimmung von Trockenseren und angereicherten Seren benutzt wird, ist darauf zu achten, daß im Ansatz etwa 12 bis 13 mg Protein enthalten sind; das ist zur Wahrung des Proteinanteils an der Pufferkapazität des Systems und damit zur Vergleichbarkeit der Werte notwendig. Das Verfahren kann zur Bestimmung von I_{50}-Werten und von Inhibitorkonzentrationen [96] benutzt werden. Zu letzterem Zweck wird die Serum-Puffer-Mischung vor der Substratzugabe 30 min mit der Inhibitorlösung inkubiert. Parallel wird ein Kontrollversuch ohne Inhibitor angesetzt. Aus den nach Ablauf der Reaktionszeit gemessenen pH-Werten berechnet man die Hemmung nach folgender Formel:

$$\frac{(pH_1 - pH_2K) - (pH_1 - pH_2P)}{(pH_1 - pH_2K)} \cdot 100 = \% \text{ Hemmung;}$$

pH_1 – Anfangs-pH-Wert
pH_2K – End-pH-Wert der Kontrolle
pH_2P – End-pH-Wert der Probe

Die zur berechneten Hemmung gehörende Inhibitorkonzentration wird einer mit bekannten Inhibitorkonzentrationen aufgestellten Eichkurve entnommen. Man arbeitet mit standardisierten Lösungen von Trockenserum.

29.2.2.3. Photometrische Bestimmung der Cholinesteraseaktivität [141]

Diese schnell durchführbare Mikromethode beruht auf der Reaktion des bei der enzymatischen Spaltung des Azetylthiocholins gebildeten Thiocholins mit 5,5-Dithio-bis-(2-nitrobenzoesäure) (DTNB). Der Mechanismus dieser Thiolfarbreaktion wird im Abschn. 28.1.1.5. beschrieben.

Reagenzien:
A. DTNB-Pufferlösung
25 mg DTNB, 1,66 g Natriumchlorid, 62,5 ml 0,2molare Trispufferlösung (= Tris-[hydroxymethyl]aminomethan) und 100 ml 0,1normale Salzsäure werden in einen 250-ml-Maßkolben gegeben und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Der pH-Wert dieser Pufferlösung beträgt 7,4 bei 37 °C; sie ist bei Aufbewahrung im Kühlschrank 2 Wochen stabil.
B. Substratlösung
0,52 g Azetylthiocholinjodid werden in 100 ml Wasser gelöst (0,018molar)
C. Chinidinsulfat, 0,5%ige wäßrige Lösung oder eine 0,5%ige DFP-Lösung.

Arbeitsweise:
Zwei Reagenzgläser, von denen das eine für die Probe, das andere für den Kontrollversuch verwendet wird, werden mit je 4 ml A gefüllt und 5 min im Wasserbad auf 37 °C temperiert. Dazu gibt man je 0,02 ml Serum und danach in den Blindversuch

1 ml C. In beide Gläser werden je 0,5 ml B gegeben, und es wird vermischt. Exakt 3 min nach der Zugabe von B wird die Reaktion in der Probe durch Zugabe von 1 ml C gestoppt und die Extinktion der Probe und der Kontrolle unmittelbar nacheinander durch photometrische Messung bei 412 nm bestimmt.

Auswertung:
Die gemessene Differenz der Extinktion von Probe und Kontrollversuch wird auf Mikromol gespaltenes Azetylthiocholin je 3 min je 1 ml Serum umgerechnet. Dazu bedient man sich eines Faktors, der aus einer Eichkurve ermittelt wird, die mit Glutathion oder einer anderen Substanz mit bekanntem Gehalt an SH-Gruppen aufgenommen wurde.
Als Normalwerte wurden 7,8 bis 16,6 µmol SH je 3 min je 1 ml bei Männern und 5,8 bis 13,8 bei Frauen gefunden.

29.2.3. Bestimmung der Cholinesteraseinhibitoren

Alle für die Aktivitätsbestimmung genannten Verfahren sind, entsprechend modifiziert, für die empfindliche Bestimmung der Inhibitoren geeignet, mit Ausnahme der manometrischen Bestimmung, die für Spurenanalysen eine zu geringe Empfindlichkeit aufweist.
Der Unterschied in der Arbeitsweise besteht in der Verwendung von Enzymlösungen bekannten Gehalts, die eine bestimmte Zeit mit dem Inhibitor inkubiert werden. Danach wird das Substrat zugefügt und auf die übliche Weise die Restaktivität des Enzyms bestimmt. Die zur Erzielung einer ausreichenden Empfindlichkeit notwendige Inkubationszeit ist im wesentlichen von der Reaktionsgeschwindigkeit des Inhibitors mit dem Enzym abhängig. Die Reaktion von Phosphorylthiocholinen mit dem Enzym kann erst nach 2 h als abgeschlossen betrachtet werden. Von Vorteil ist hierbei, daß diese Verbindungen in nur sehr geringem Maß der Hydrolyse und kaum Seitenreaktionen unterliegen. Im Gegensatz dazu wird bei den schnell mit dem Enzym reagierenden Methylfluorphosphorylcholinen mit sehr kurzen Inkubationszeiten gearbeitet. Bei den Fluorphosphonaten vom Typ Sarin genügen im allgemeinen 10 min Inkubation zur empfindlichen Erfassung, bei VX und den insektiziden Organophosphaten ist es zweckmäßig, 30 bis 60 min zu inkubieren.
Da die Inhibierung im gleichen Maß vom pH-Wert abhängig ist wie die Substratspaltung, ist die Einhaltung des für das jeweilige Enzym optimalen pH-Bereichs während der Inkubation mit dem Inhibitor notwendig. Bei VX und analogen Verbindungen, die eine tertiäre Aminogruppe im Molekül haben, ist zu beachten, daß der Inhibitionseffekt vom Ionisationsgrad der Verbindung abhängig ist. Bei pH-Werten über 8,5 vergrößert sich der Anteil an nichtionisierter Verbindung, und die Hemmung verringert sich. Eine weitere Voraussetzung für reproduzierbare Ergebnisse ist die Verwendung von Enzympräparaten mit standardisierter Aktivität. Am gebräuchlichsten ist lyophilisiertes Pferdeblutserum. Sofern es nicht als Handelspräparat zur Verfügung steht,

kann es durch Lyophilisieren (Gefriertrocknen) von Flüssigserum mit relativ einfachen Mitteln im Labormaßstab hergestellt werden.

Dazu wird das flüssige Serum in einer Glasschale eingefroren und in einen Vakuumexsikkator gestellt; dieser wird durch Glasrohre mit möglichst weitem Querschnitt über eine Kühlfalle mit einer Ölvakuumpumpe verbunden. In Abhängigkeit vom Vakuum, das mindestens 10^{-2} Torr betragen sollte, ist das Serum nach einigen Stunden oder Tagen völlig durchgetrocknet. Vor der Verwendung für analytische Zwecke wird mittels einer Standardmethode, wie der elektrometrischen ΔpH-Methode, die Aktivität bestimmt. Für die Aufnahme der Eichkurven und die Durchführung der Bestimmungen werden dann jeweils Enzymlösungen gleicher Aktivität zubereitet.

Vorteilhaft ist die Verwendung gereinigter Enzympräparate, denen durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat bei verschiedenen pH-Werten ein Teil des Eiweißballastes entzogen wurde [132, 147, 148]. Die nach dem Abzentrifugieren der Fällungen und nach Dialyse und Lyophilisation erhaltenen Trockensubstanzen haben dann gegenüber dem Normalserum eine je nach Reinigungsgrad erhöhte Aktivität, geringere Pufferwirkung und geringere Neigung zum Denaturieren.

Als Ausgangsmaterial für AChE-Präparate kommen vor allem Säugetiererythrozyten in Frage, doch bereitet die Gewinnung Schwierigkeiten, weil die AChE offenbar an der Zellmembran haftet. Zur Abtrennung vom Stroma wurden bisher Lysolzithin, Pankreasextrakte und das oberflächenaktive Polyoxyäthylensorbitanlaurat (= Tween 20) verwendet. Die besten bisher beschriebenen Präparate weisen bei geringer Ausbeute aber nur die spezifische Aktivität von 42 auf. Die am stärksten angereicherten Präparate mit einer spezifischen Aktivität von 11000 konnten durch chromatografische Reinigung von Extrakten aus den elektrischen Organen von Electrophorus electricus (Zitteraal) gewonnen werden [172]. Bei der Anwendung elektrochemischer Methoden, bei denen der Blutfarbstoff nicht stört, kann mit hämolysierten Erythrozyten gearbeitet werden. Die Hämolyse erfolgt durch Behandlung der Erythrozyten mit einer Saponinlösung.

Die Kennzeichnung der Aktivität der Enzympräparate erfolgt, entsprechend den Nomenklaturvorschlägen der Internationalen Union für Biochemie (1964), als spezifische Aktivität in Enzymeinheiten je Milligramm Protein. Die Enzymeinheit ist die Enzymmenge, die in 1 min 1 μmol Substrat (hier Azetylcholin) unter den angegebenen Bedingungen (hier meist pH 7–7,5 und 37–38 °C) umsetzt. Zur Umrechnung der Enzymtrockensubstanz auf Protein ist die Durchführung einer Proteinbestimmung mit dem Kjeldahl-Verfahren erforderlich.

Prinzipiell notwendig ist, vor der Anwendung der enzymatischen Methode auf Probenmaterialien, die Anfertigung einer Eichkurve oder Eichtabelle mit der reinen Inhibitorsubstanz. Unter exakter Einhaltung der Versuchsbedingungen, wozu auch die der späteren Anwendung entsprechende Zusammensetzung der Probenlösung gehört, werden die Meßwerte ermittelt und, meist nach Umrechnung auf Prozent Hemmung, gegen die Konzentration oder deren negativen Logarithmus aufgetragen.

Das Verfahren entspricht der Bestimmung der I_{50}- oder pI_{50}-Werte. Bei der Messung

soll möglichst im Bereich einer 40- bis 60%igen Hemmung des Enzyms, auf keinen Fall außerhalb von 20 bis 80% Hemmung, gearbeitet werden. Die insektiziden organischen Thiophosphorverbindungen werden in vivo zu ihren Sauerstoffanalogen oder zu ihren Sulfoxiden und Sulfonen oxydiert, die starke Cholinesteraseinhibitoren sind. Vor der enzymatischen Bestimmung werden sie deshalb in vitro oxydiert; das geschieht durch Einwirkung von Bromwasser oder N-Bromsukzinimid, von Wasserstoffperoxid/Essigsäure oder von Silberoxid. Das überschüssige Brom wird durch Zusatz von etwas Phenolwasser beseitigt.
Eine Übersicht über die gebräuchlichsten Verfahren zur Bestimmung von cholinesteraseinhibierenden organischen Phosphorverbindungen wird im folgenden gegeben:

I. Methoden mit Karboxylcholin als Substrat
Sehr empfindlich ist die visuell kolorimetrische Methode der Messung der gebildeten Essig- oder Buttersäure mit Bromthymolblau [149]. Gemessen wird die Zeit bis zur Farbgleichheit mit einem Standard. Die Hemmung wird berechnet aus:

$$\% \text{ Hemmung} = 100 - \frac{t_K \cdot 100}{t_P};$$

t_K – Laufzeit der Kontrollprobe
t_P – Laufzeit der Probe

Diese Methode ist wegen der geringen Ansprüche, die an die apparative Ausrüstung gestellt werden, ausgezeichnet für die feldanalytische Bestimmung phosphororganischer Kampfstoffe geeignet. Der Standard (Vergleichsfarbe) wird hergestellt, indem in einem Reagenzglas Serumlösung, Untersuchungslösung, Bromthymolblau und eine bestimmte Menge Essigsäure vermischt werden. Zwei weitere Reagenzgläser werden gleichfalls mit Serumlösung beschickt; in das eine wird die Untersuchungslösung, in das andere unvergiftetes Wasser (Kontrollprobe) gegeben. Nach Ablauf der Inkubationszeit wird schnell nacheinander in beide Gläser Azetylcholinlösung pipettiert und die Zeit notiert. Die Kontrollprobe erreicht nach einigen Minuten die Farbe des Standards. Die Probe mit der Untersuchungslösung erreicht im Fall einer Hemmung des Enzyms durch anwesenden Giftstoff diese gelbgrüne Farbe erst nach entsprechend verlängerter Zeit. Aus dem Vergleich der beiden Zeiten kann nach der Formel die Hemmung berechnet und aus Eichkurven die zugehörige Hemmstoffkonzentration entnommen werden.
Die titrimetrische Bestimmung der Essigsäure aus Azetylcholin mit Phenolrot als Indikator wurde zur Bestimmung von 0,1 µg Tabun und Sarin je Milliliter [150] benutzt. Sehr häufig wird die ΔpH-Methode angewendet [146]. Für die Verfolgung sehr schneller Inhibitionsprozesse, zum Beispiel bei den Dialkylaminoalkyl-methylfluorphosphonaten, ist die pH-stat-Methode, bei der der pH-Wert mit dem Autotitrator konstant gehalten wird, am besten geeignet. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, daß die Zugabe von Pufferionen, die in gewissem Maß die enzymatische Tätigkeit beeinflussen, entfällt.

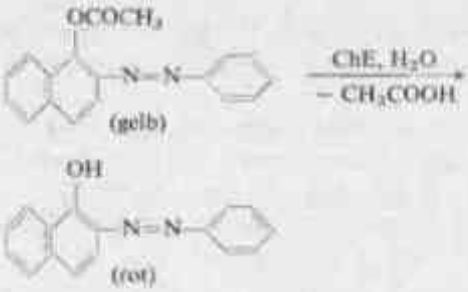
Vorzüglich für die Feldanalyse phosphorhaltiger Kampfstoffe geeignet sind die Substrat-Indikator-Papiere [136]. Die Vorteile liegen in der sehr einfachen Handhabung, dem geringen Aufwand, der schnellen Durchführung, dem geringen Reagensbedarf und dem großen Temperaturbereich, in dem gearbeitet werden kann. Eine weitere Verbesserung stellen Papiere dar, die neben dem Substrat und dem Indikator auflyophilisiertes Serum enthalten [151]. Bei Verwendung von gereinigtem Enzym und trockener Aufbewahrung sind sie von guter Haltbarkeit.
In einer Arbeit aus dem niederländischen Forschungszentrum für Verteidigung [173] werden Papierstreifen beschrieben, die mit Serumcholinesterase imprägniert sind. Nach der Einwirkung des zu untersuchenden Wassers wird eine Lösung von 2,6-Dichlorindophenylazetat aufgetropft. Ist die Probe unvergiftet, nehmen die Papiere schnell eine blaue Farbe an; im Fall der Anwesenheit von Hemmstoffen bleiben sie farblos. Als Grenzkonzentration werden 0,1 µg/ml angegeben.

Eine ausgezeichnetes Verfahren zur Parallelbestimmung einer großen Anzahl Proben ist die modifizierte Agar-Diffusionsmethode von Sands und Wright [152]. In eine auf Glasplatten gegossene flache Schicht aus Agar-Gel, das Enzym und Indikator (Bromthymolblau) enthält, werden Löcher gestochen und in diese die Probenlösung gegeben. Man läßt eine bestimmte Zeit, möglichst über Nacht, diffundieren, übergießt dann mit Azetylcholinlösung und erhält auf gelbem Untergrund blaue Kreise, deren Durchmesser der Inhibitorkonzentration der Probe proportional ist und die Aufnahme einer Eichkurve ermöglicht. Parathion ist auf diese Weise bis zu einer Konzentration von 0,03 µg/ml bestimmbar.

Unter Verwendung der im Abschnitt 29.2.2. bereits genannten und für Azetylcholinionen selektiven Elektrode ist die Bestimmung von Paraoxon und Amiton in Konzentrationen ab 0,01 µg/ml möglich [174]. Nach Ablauf einer Inkubationszeit zwischen Enzym und Giftstoff wird Azetylcholin in einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ M zugesetzt und mit Hilfe der Elektrode die Zeit ermittelt, in der sich die Substratkonzentration von $1{,}95 \cdot 10^{-3}$ M auf $1{,}85 \cdot 10^{-3}$ M verringert. Diese Zeit ist vom Grad der Hemmung der ChE abhängig und somit ein Maß für die Hemmstoffkonzentration.

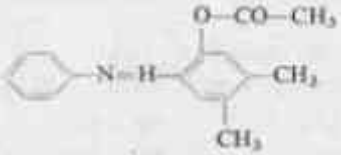
II. Methoden mit Karboxylthiocholin als Substrat
Die bereits erwähnte elektrochemische Methode [142], die auf der Messung der Depolarisationsrate einer Platinelektrode beruht, wurde zur Bestimmung phosphororganischer Cholinesteraseinhibitoren benutzt [153], wobei zum Beispiel bei einer Inkubationszeit von 10 min $2 \cdot 10^{-4}$ µg Sarin oder $1 \cdot 10^{-2}$ µg Systox je Milliliter bestimmt werden konnten.

III. Methoden mit chromogenen und fluorogenen Substraten
Ein chromogenes Substrat ist 2-Azobenzol-1-naphthylazetat, das in Verbindung mit Pferdeblutserum zur Bestimmung von Sarin [159] verwendet wird und bei der enzymatischen Hydrolyse bei pH 7,4 bis 7,8 das rote 2-Azobenzol-1-naphthol ergibt



(29.9)

Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die enzymatische Reaktion durch Zusatz von azetonischer Salzsäure gestoppt und das Farbprodukt photometrisch bestimmt.
In einer Arbeit von STACHLEWSKA-WROBLOWA [175] wird angegeben, daß aus einer Reihe von Azetylesterderivaten des Hydroxyazobenzols die folgende Verbindung als chromogenes Substrat bei der enzymatischen Bestimmung von Soman mit ChE gut geeignet ist:



(29.10)

Bei einer Inkubationszeit von 10 min ist die Bestimmung von $5 \cdot 10^{-7}$ mg Soman/ml möglich.

Auf der Spaltung von 6-Brom-2-naphthylazetat durch AChE zu Essigsäure und 6-Brom-2-naphthol und dessen Kupplung mit einem stabilisierten Diazoniumsalz zu einem blauen Azofarbstoff beruhen einige einfache feldmäßige Vorrichtungen für den Nachweis von nervenschädigenden Kampfstoffen [161].

Eine sehr interessante enzymatische Methode für den Nachweis von Dämpfen und Aerosolen der phosphororganischen Kampfstoffe vom Typ G und V wird in einem amerikanischen Patent beschrieben [176]. Mit Hilfe eines doppelten Enzym-Substrat-Systems wird erreicht, daß bei Anwesenheit eines Hemmstoffes eine Farbe gebildet wird. In einer Reagensmischung hydrolysiert Rinderplasma-Albumin 3',5'-Dichlorindophenylazetat zu blauem Indophenol; Pferdeserum-ChE hydrolysiert Azetylthiocholin zu Thiocholin. Das letztere reduziert das Indophenol zu einem farblosen Stoff. Während das Reagens bei Abwesenheit eines Inhibitors farblos bleibt, färbt es sich bei Anwesenheit der Giftstoffe durch Verlangsamung oder gänzliche Unterdrückung der Azetylcholinhydrolyse allmählich blau. Die Extinktionsänderung in der Zeiteinheit ist ein Maß für die Hemmstoffkonzentration.

Eine fluorimetrische Methode für die Spurenbestimmung phosphororganischer Insektizide [177] unter Verwendung von N-Methylindoxylazetat und ChE ist von Interesse, weil gezeigt wird, daß die ChE aus verschiedenen Quellen (Humanserum, Leber, Insektenköpfe) sehr unterschiedlich durch die jeweiligen Inhibitoren gehemmt wird.

Die hochempfindliche Bestimmung phosphororganischer Kampfstoffe ist mit einer von MATOUŠEK [178] ausgearbeiteten fluorimetrischen Methode unter Verwendung von Pferdeblutserum-ChE und Indoxylazetat möglich. Die Anregung der Fluoreszenz erfolgt mit UV-Licht von 355 nm; das Maximum des angeregten blaugrünen Fluoreszenzlichtes wird bei 465 nm ermittelt. Kontrollversuch und Probe werden jeweils dreimal in kurzen Zeitabständen gemessen. Aus dem Vergleich der Geschwindigkeiten $V = \Delta\Phi/\Delta t$ (Kurvenanstieg) für den Kontrollversuch (V_K) und die Probe (V_P) wird der Inhibitionskoeffizient I bestimmt:

$$I = \frac{V_P}{V_K}$$

An Hand des ermittelten Wertes I wird aus zuvor aufgestellten Eichkurven die Konzentration des Inhibitors bestimmt. Als Grenzkonzentrationen werden für Sarin und Soman $1 \cdot 10^{-7}$ mg/ml, für VX $2 \cdot 10^{-6}$ mg/ml angegeben.

29.2.3.1. Nachweis und halbquantitative Bestimmung phosphororganischer Inhibitoren in Wasser mit dem Substrat-Indikator-Papier [136]

Herstellung der Substrat-Indikator-Papiere:
1,70 g Butyrylcholinjodid und 0,30 g Bromthymolblauindikator werden in 100 ml 96%igem Äthanol gelöst. Mit dieser Lösung wird Chromatografiepapier (Flächenmasse 100 g/m²) getränkt, indem man es 30 s taucht, abtropfen läßt und in waagerechter Lage an der Luft trocknen läßt. Nach dem Trocknen wird es unter Verwerfen von etwa 5 mm breiten Randstreifen in exakt 15 mm × 20 mm große Rechteckstücke geschnitten, die dann für die Bestimmungen verwendet werden. 100 ml der Lösung reichen für die Herstellung von etwa 1500 Papieren. Die Papiere sind unbegrenzt haltbar. Für die Bestimmung dürfen jeweils nur Papiere aus dem gleichen Herstellungsansatz verwendet werden.

Reagenzien:
Enzymlösung
Es wird eine 2%ige Lösung von lyophilisiertem Pferdeblutserum in Michel-Puffer, pH 8,0 (0,742 g Veronalnatrium, 0,082 g Kaliumdihydrogenphosphat und 17,535 g Natriumchlorid werden in 1 l kohlendioxidfreiem Wasser gelöst, mit 0,1normaler Salzsäure wird der pH-Wert der Lösung auf 8,0 eingestellt) hergestellt. Sie wird bei Nichtgebrauch im Kühlschrank aufbewahrt.
Vergleichspuffer, pH 7,0
Es wird ein Phosphatpuffer nach SÖRENSEN verwendet. Die Herstellung erfolgt, indem 39 ml einer Lösung von 9,078 g Kaliumhydrogenphosphat in 1000 ml Wasser und 61 ml einer Lösung von 11,876 g Dinatriumhydrogenphosphat in 1000 ml Wasser vermischt werden.

Arbeitsweise:
Zunächst wird die Eignung des hergestellten Papiers geprüft. Auf einen Mikroobjektträger pipettiert man auf eine Stelle je 0,05 ml Wasser und Enzymlösung, daneben pipettiert man 0,1 ml Vergleichspuffer. Auf beide Stellen wird ein Substrat-Indikator-Papier gelegt. Man bedeckt mit einem zweiten Objektträger und stoppt die Zeit bis zur Farbgleichheit beider Papiere. Sie soll zwischen 3 min und 7 min liegen. Liegt sie nicht in diesem Bereich, kann der Säuregehalt der Papiere oder des Indikators die Ursache sein. In diesem Fall müssen frische Papiere unter Verwendung einer anderen Papierqualität oder nach Zusatz von 0,1normaler Natronlauge zur Substrat-Indikator-Lösung, bis diese eine olivbraune Färbung zeigt, hergestellt werden.

Vorbereitung des Probenwassers:
Das Probenwasser muß vor dem Nachweis neutralisiert werden. Dazu werden 10 ml mit 5 Tropfen einer Lösung von 0,1% Bromthymolblau in 20%igem Äthanol versetzt und durch vorsichtige Zugabe von 0,01normaler Natronlauge oder Salzsäure auf einen grünblauen Farbton eingestellt.
Bei Probenwässern mit einem hohen Härtegrad können Unterschiede in der Farbveränderung im Vergleich zur Blindprobe durch die Pufferwirkung der im Wasser enthaltenen Salze entstehen und Anlaß zu fehlerhaften Ergebnissen geben. Es ist deshalb zweckmäßig, an Stelle des destillierten Wassers für den Vergleichswert einen Teil des mit Aktivkohle entgifteten Probenwassers zu verwenden. Die Entgiftung erfolgt durch Zusatz einer reichlichen Spatelspitze pulverförmiger Aktivkohle zu 5 ml des Probenwassers; es wird innerhalb einiger Minuten mehrmals geschüttelt, danach wird abfiltriert und neutralisiert. Durch diese Behandlung wird die Giftstoffkonzentration um etwa drei Zehnerpotenzen verringert.

Durchführung des Nachweises:
Auf einen Mikroobjektträger werden nebeneinander je 0,05 ml Enzymlösung pipettiert. Der linke Tropfen wird mit 0,05 ml Probenwasser, der rechte mit 0,05 ml Vergleichswasser versetzt. Mit zwei dünnen Glasstäbchen, die streng voneinander zu trennen und stets für dieselbe Seite zu verwenden sind, wird verrührt. Nach einer Inkubationszeit von 5 min bei Sarin, Soman, Tabun und DFP oder von 15 min bei VX werden beide Seiten mit je einem Papier bedeckt, und ein zweiter Objektträger wird aufgelegt. Während das Papier auf der rechten Seite (Vergleich) allmählich seine Farbe von Blaugrün über Grün, Gelbgrün, Zitronengelb bis Hellgelb verändert, bleibt das linke Papier (Probe) bei Anwesenheit von phosphororganischen Inhibitoren blaugrün oder verändert seine Farbe merklich langsamer.

Durchführung der halbquantitativen Bestimmung:
Die Arbeitsweise ist analog der des Nachweises, nur wird zusätzlich zwischen Probe und Vergleich auf die Mitte des Objektträgers 0,1 ml Vergleichspuffer pipettiert und nach Ablauf der Inkubationszeit gleichfalls mit einem Papier bedeckt. Es wird die Zeit vom Auflegen der Papiere (man bedeckt gleichzeitig Probe und Vergleich mit Papier,

danach den Puffer) bis zur Farbgleichheit des Vergleichs und der Probe mit dem Puffer ermittelt. Daraus berechnet sich die Hemmung nach folgender Formel:

$$100 - \frac{t_0 \cdot 100}{t_p} = \% \text{ Hemmung};$$

t_0 – Laufzeit des Vergleichs
t_p – Laufzeit der Probe

Für die einzelnen Inhibitoren fertigt man Eichkurven an, wobei die für bestimmte Konzentrationen ermittelten Prozent Hemmung gegen den negativen Logarithmus der Konzentration aufgetragen werden. Im mittleren Bereich der Kurve (20 bis 80% Hemmung) wird bei exakter Arbeitsweise eine recht gute Genauigkeit erzielt. Ein Vorteil dieser Nachweis- und Bestimmungsmethode ist, daß die Temperatur die Werte kaum beeinflußt, es ändert sich hauptsächlich die Dauer der Bestimmung, bedingt durch die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Spaltung des Substrats. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt für Sarin und Soman $1 \cdot 10^{-6}$ mg/ml, für Tabun $5 \cdot 10^{-6}$ mg/ml.
Der mittlere Bereich der Eichkurven von 20 bis 80% Hemmung umfaßt einen Konzentrationsbereich der phosphororganischen Inhibitoren von etwa einer Zehnerpotenz. In vielen Fällen wird es deshalb notwendig sein, eine Verdünnungsreihe anzusetzen. Verändert also das Papier auf der Probenseite seine Farbe nicht oder liegt die Laufzeit über 30 bis 40 min, wird das Probenwasser stufenweise jeweils 1 : 10 mit giftfreiem Wasser verdünnt, und mit jeder Verdünnungsstufe wird ein Versuch durchgeführt. Das folgende Beispiel soll die für die Auswertung einer solchen Bestimmung notwendigen Berechnungen veranschaulichen:
Die Sarinkonzentration in einem Probenwasser soll bestimmt werden. Bei dem mit dem unverdünnten Probenwasser durchgeführten Versuch veränderte das Papier seine Farbe nicht. Das Probenwasser wird deshalb zweimal jeweils 1 : 10 verdünnt. Mit der ersten Verdünnung kann gleichfalls keine meßbare Laufzeit ermittelt werden, die zweite Verdünnung dagegen ergibt eine Laufzeit von 10 min. Die Laufzeit der Vergleichsprobe wird zu 4 min ermittelt.
Die Hemmung berechnet sich aus:

$$100 - \frac{4 \cdot 100}{10} = 60\% \text{ Hemmung}.$$

Aus der Eichkurve für Sarin wird für diese Hemmung ein Wert pI (= negativer Logarithmus der Sarinkonzentration in Milligramm je Milliliter) von 5,2 abgelesen. Die Umrechnung wird dann wie folgt vorgenommen:

$$\begin{aligned} \text{Sarinkonzentration} &= 10^{-pI} \\ &= 10^{-5,2} \\ \lg \text{Sarinkonzentration} &= 0{,}8-6 \\ \text{Sarinkonzentration} &= 6{,}3 \cdot 10^{-6} \text{ mg/ml} \end{aligned}$$

Da das Probenwasser insgesamt 1 : 100 verdünnt wurde, ergibt sich, daß es

$$6{,}3 \cdot 10^{-6} \cdot 100 = 6{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ mg/ml}$$

oder

0,63 mg Sarin/l

enthält.

29.2.3.2. Photometrische Bestimmung mit Indophenylazetat als Substrat [160]

Reagenzien:

A. Enzympufferlösung
Lösung von lyophilisiertem Pferdeblutserum in 0,05molarem Phosphatpuffer von pH 8,0 (40 Cholinesteraseeinheiten nach Ammon je Milliliter)

B. Substratlösung
0,08 g Indophenylazetat[1]) (Smp. 115 bis 116 °C aus Petroläther [124]) werden in 100 ml Methanol gelöst ($3{,}3 \cdot 10^{-3}$-molare Lösung).

C. Phosphatpuffer, pH 8,0 nach Clark und Lubs
46,8 ml 0,1normale Natronlauge und 50 ml 0,1normale Kaliumdihydrogenphosphatlösung werden vermischt und mit Wasser auf 100 ml ergänzt.

Arbeitsweise:
1 ml der wäßrigen Giftstofflösung wird in einem Schliffreagenzglas mit 4 ml Enzympufferlösung (A) vermischt und im Thermostaten bei 30 °C 10 min bei Sarin, Soman, Tabun, TEPP oder 30 min bei den V-Kampfstoffen oder insektiziden Phosphorsäureestern inkubiert. Nach Ablauf dieser Zeit werden 0,15 ml Substratlösung (B) zugesetzt. Die Gläser werden weitere 30 min im Thermostaten belassen, danach wird die enzymatische Reaktion entweder durch Zusatz eines Tropfens DFP-Lösung (5 mg/ml) gestoppt und anschließend erfolgt die Messung, oder die Extinktion wird exakt nach Ablauf der 30 min gemessen. Die Messung erfolgt im Spektralphotometer bei 625 nm gegen eine Vergleichsprobe, die mit 1 ml Wasser und 4 ml Phosphatpuffer (C) parallel zur Probe angesetzt wurde. Die Ermittlung der Inhibitorkonzentration in der Probe erfolgt an Hand einer Eichkurve, die mit reiner Substanz aufgenommen und in der die Inhibitorkonzentration gegen die Extinktion aufgetragen wird. Die für die Bestimmung einiger Organophosphorinhibitoren besser geeignete Erythrozytenesterase (AChE) kann bei diesem Verfahren verwendet werden; die Spaltung des Substrats erfolgt mit annähernd gleicher Geschwindigkeit.
An Stelle des Indophenylazetats kann 2,6-Dichlorindophenylazetat verwendet werden; die Messung der Extinktion erfolgt in diesem Fall bei 610 nm.

[1]) N-(4'-Acetoxyphenyl-)p-chinonimin.

29.3. Biochemische Bestimmung phosphororganischer Inhibitoren unter Verwendung anderer Enzyme

Vielseitige Anwendung vor allem für den enzymatischen Nachweis von phosphororganischen Inhibitoren auf Papier- und Dünnschichtchromatogrammen finden die in der Leber von Säugetieren enthaltenen Aliesterasen. Hierbei handelt es sich um Hydrolasen, die besonders die Ester kurzkettiger aliphatischer Fettsäuren zu spalten vermögen. Als Substrate werden hauptsächlich α- und β-Napthylazetat verwendet; das bei der enzymatischen Spaltung erhaltene freie Naphthol wird mit einem stabilen Diazoniumsalz, zum Beispiel mit Echtblausalz B, zu einem Farbstoff gekuppelt.

Die Hemmung von Steapsinlipase durch Sarin und Systox ermöglicht die fluorometrische Bestimmung dieser Inhibitoren unter Verwendung von Dibutyrylfluoreszein als Substrat [162]. Es wird mit einer $5 \cdot 10^{-5}$-molaren Konzentration des Substrats beim pH-Wert 8,0 gearbeitet; bei einer Inkubationszeit von 2 min konnten $3 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ ng der Inhibitoren je Milliliter bestimmt werden.

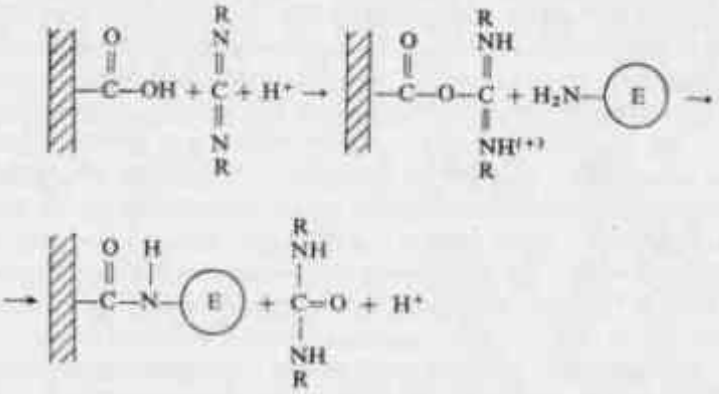
Einige Fermente, bei denen die Substratspaltung von einer Gasentwicklung begleitet ist, werden durch phosphororganische Inhibitoren in ihrer Aktivität gehemmt. Die Abnahme der in der Zeiteinheit entwickelten Gasmenge, deren Messung im Gärrohr durch den Zusatz von Schaumbildern empfindlicher gestaltet werden kann, ist ein Maß für die Inhibitorkonzentration. Geeignete Fermente sind Katalase mit Wasserstoffperoxid als Substrat, Urease mit Harnstoff und Karboxylase mit Brenztraubensäure als Substrat [163].

29.4. Trägerfixierte Enzyme und Enzymelektroden

Die geringe Stabilität und der relativ hohe Preis in Verbindung mit der Tatsache, daß man eine gegebene Enzymmenge nur einmal verwenden kann, sind Faktoren, welche die breite Verwendung der Enzyme auch für analytische Zwecke einschränken. Obwohl das Enzym, wenn kein Inhibitor anwesend war, nach beendeter Reaktion als Katalysator wieder voll wirksam vorliegt, wurde es bisher jeweils verworfen. Diese Nachteile lassen sich zum größten Teil umgehen, wenn die Enzyme an einen hochmolekularen und im allgemeinen unlöslichen Träger gebunden werden. Das Wirkungszentrum der Enzyme wird an der Bindung nicht beteiligt und liegt so frei, daß die Substrate mehr oder weniger ungehindert gebunden und umgesetzt und die Reaktionsprodukte freigesetzt werden können. Auf diese Weise ist es möglich, die Enzyme zu stabilisieren und durch die Möglichkeit der mehrfachen Verwendung als Katalysatoren in weitaus stärkerem Maße als bisher zu nutzen. Insbesondere wird die Wärmestabilität durch Hemmung der Autolyse (= Selbstauflösung) erhöht. Ein weiterer Vorteil ist, daß der Reaktionsansatz bei Verwendung von trägerfixierten Enzymen proteinfrei bleibt.

Die wichtigste Methode für die Trägerfixierung von Enzymen ist die kovalente Bindung an natürliche oder synthetische Trägersubstanzen über reaktive Gruppen des Proteins, wobei eine Vielzahl von Möglichkeiten besteht. Dieses Prinzip soll an einer

typischen Verfahrensweise verdeutlicht werden. Bei der Bindung an Karboxylgruppen des Trägers mit Hilfe von Karbodiimiden laufen die folgenden Reaktionen ab.



(29.11)

Weitere Möglichkeiten der Trägerfixierung sind die Adsorption der Enzyme an inerte Träger (Zellulose, Glas, Kieselgel, organische Polymere u.a.), die elektrostatische Bindung an Ionenaustauscher oder die Kopolymerisation.
Für den Dauereinsatz der trägerfixierten Enzyme in automatischen Warn- und Überwachungsanlagen werden spezielle Forderungen an die Präparate gestellt. Die Enzyme müssen fest gebunden sein; so dürfen sie nicht «bluten». Der Träger darf weder die Substrate und Inhibitoren noch deren Spaltprodukte absorbieren; er darf den pH-Wert nicht beeinflussen und darf nicht von Mikroorganismen angegriffen werden.

29.4.1. Trägerfixierte Cholinesterasen und ihre analytische Anwendung

Die ersten Versuche zur Anwendung trägerfixierter Cholinesterase für den Nachweis phosphororganischer Inhibitoren wurden von BAUMAN und seinen Mitarbeitern [154] durchgeführt. Gleichzeitig wurden interessante Möglichkeiten für die Entwicklung biochemischer Detektoren für die phosphororganischen Kampfstoffe aufgezeigt. Die Immobilisierung der ChE (aus Pferdeblutserum) wurde bewirkt durch Auflösen in einer Stärkelösung, Tränken eines Polyurethanschaumkissens mit dieser Lösung und anschließende Gefriertrocknung. Das Enzym blieb auf dem Kissen 12 Stunden stabil und zeigte keine wesentliche Abnahme der Aktivität. Die auf ein kleineres Format zugeschnittenen Enzymkissen wurden in Verbindung mit dem im Abschnitt 29.2.2. beschriebenen elektrochemischen System verwendet. Fließt eine Butyrylthiocholinjodidlösung durch das zwischen zwei Platinelektroden befindliche Kissen, so zeigt das elektrochemische System bei einem angelegten Strom ein niedriges Potential auf Grund der Oxydation des durch die enzymatische Hydrolyse erhaltenen Thiocholins zum

Disulfid an der Anode. Enthält die Substratlösung oder ein gleichzeitig durch das Kissen gesaugter Luftstrom einen Inhibitor, dann verringert sich die Aktivität der ChE und das Potenial steigt, bis es im Fall der völligen Hemmung des Enzyms das Potential der Oxydation des Jodidions erreicht.

Diese Enzymkissen bilden in Verbindung mit β-Naphthylazetat als Substrat in einer entsprechenden apparativen Anordnung eine Möglichkeit zur kontinuierlichen Kontrolle von Luft und Wasser auf die Anwesenheit von phosphororganischen Inhibitoren [156]. Die bei einem gleichmäßigen Substratdurchfluß gemessene konstante Fluoreszenz durch β-Naphthol wird beim Auftreten von Inhibitor in dem der Substratlösung ständig zugemischten Probewasser verringert oder gelöscht. Ein im Gebrauch stabileres trägerfixiertes ChE-Präparat wurde durch Einlagerung in Polyacrylamidgel erhalten [179]. Die Aktivitätskontrolle unter Verwendung von N-Methylindoxylazetat in Tris-Puffer (pH 7,4) zeigte, daß das Präparat bei trockner Lagerung über 80 Tage und bei diskontinuierlicher Verwendung über 40 Stunden stabil war.

Durch kovalente Kupplung von AChE an silanisierte Frittenglasscheiben wurden sehr stabile Präparate erhalten [180]. Die Silanisierung des Glases erfolgte mit γ-Aminopropyltriäthoxysilan. Mit Hilfe des Karbodiimid-Verfahrens wurde dann zwischen den Aminogruppen des erhaltenen Aminoalkylsilan-Glases und den Karboxylgruppen der AChE kovalent gekuppelt. Das Enzym behielt in dieser Form seine Aktivität über einen Zeitraum von 55 Tagen, wobei die Scheiben zwischen den verschiedenen Anwendungen jeweils in Phosphatpuffer aufbewahrt wurden. Es gelang bei einem durch Paraoxon vollständig gehemmten Präparat durch Behandlung mit Toxogonin, die ursprüngliche Aktivität zu 70% zu reaktivieren.

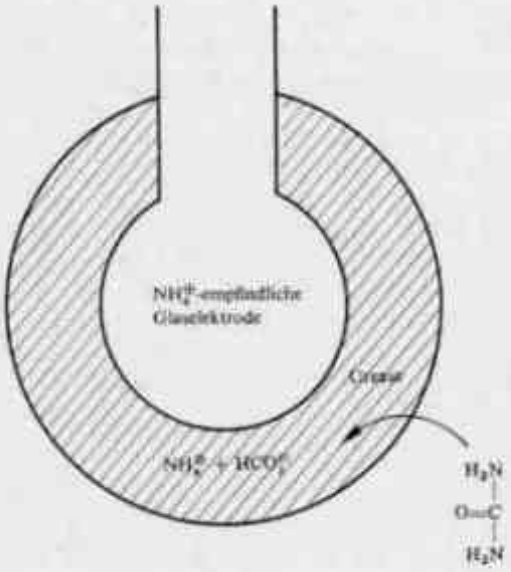


Bild 29.3
Enzymelektrode für die Bestimmung von Harnstoff nach GUILBAULT [181]

29.4.2. Enzymelektroden

Eine Anwendungsform der trägerfixierten Enzyme sind die Enzymelektroden. Diese bauen sich auf der Tatsache auf, daß das Produkt der enzymatischen Substratspaltung oftmals ein einfaches Ion ist, auf das die konventionellen ionenselektiven Elektroden reagieren. Da die Enzymwirkung hochselektiv ist, bieten diese Enzymelektroden die Möglichkeit der Bestimmung einzelner Bestandteile in komplizierten Gemischen ohne vorherige Trennung.

Ein Prototyp für diese Elektroden ist die von GUILBAULT [181] beschriebene Enzymelektrode für Harnstoff. Das Enzym Urease ist in einer Schicht von Polyacrylamidgel fixiert, die von einem Nylongewebe oder von einer Zellophan-Membran an einer für Ammoniumionen selektiven Glaselektrode gehalten wird. Der Harnstoff diffundiert in die Gelschicht; die durch die enzymatische Spaltung gebildeten Ammoniumionen werden von der Elektrode angezeigt.

Über Enzymelektroden für den Nachweis von Giftstoffen wurde bisher noch nicht berichtet, doch ist die Entwicklung solcher Elektroden zum Beispiel für Phosphororganyle auf der Basis von Phosphatasen in Verbindung mit den bereits in der Literatur beschriebenen phosphatselektiven Elektroden durchaus denkbar.

Kontrollfragen

1. Welche Vor- und Nachteile haben biochemische Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung chemischer Kampfstoffe?
2. Charakterisieren Sie die bekannten Typen der cholinesterspaltenden Esterasen an Hand ihrer wichtigsten Unterscheidungsmerkmale!
3. Begründen Sie die Unterschiede in der Hemmwirkung der verschiedenen Phosphororganyle auf die Cholinesterasen!
4. Welche Bedeutung hat die Bestimmung der Aktivität der Cholinesterase im menschlichen Blutserum?
5. Definieren Sie die Werte I_{50} und pI_{50}!
6. Welche Möglichkeiten gibt es zur Bestimmung des Wertes I_{50} eines Inhibitors?
7. Definieren Sie die «Cholinesterase-Einheit» für die nach der manometrischen, elektrometrischen und kolorimetrischen Methode ermittelten Cholinesteraseaktivität!
8. Begründen Sie, weshalb bei der Bestimmung von Inhibitoren das Enzym erst mit dem Inhibitor inkubieren muß und danach das Substrat zugesetzt wird!
9. Weshalb ist eine Behandlung von Parathion mit Bromwasser vor der biochemischen Bestimmung notwendig?
10. Worauf beruht die Bestimmung der phosphororganischen Kampfstoffe mit dem Substrat-Indikator-Papier, und wie ist sie durchzuführen?
11. Welche Vorteile hat die Verwendung trägerfixierter Enzyme?
12. Nennen Sie Anwendungsmöglichkeiten für trägerfixierte Enzyme in der Analytik phosphororganischer Kampfstoffe!

30. Biologische Methoden

30.1. Bestimmung von LD- und LC-Werten 439
30.2. Einsatz von Tieren zum Nachweis von Kampfstoffen 440
Kontrollfrage 442

30. Biologische Methoden

30.1. Bestimmung von LD- und LC-Werten

Zur Charakterisierung und zum Vergleich der Toxizität von Giftstoffen wird vorzugsweise die Angabe von definierten Dosen oder Konzentrationen verwendet. Diese Angaben ermöglichen recht genaue und objektive Vergleiche, wenn bei gleicher Applikationsart, gleicher Tierart (wobei Tierstamm, Geschlecht, Alter und Gewicht der Tierkollektive einheitlich sein müssen) und gleichen Versuchsbedingungen (Zeit der Gifteinwirkung, Umgebungsbedingungen, Fütterung usw.) die Untersuchungen erfolgten.

Die am häufigsten verwendeten Dosen sind, die mittlere letale Dosis (LD_{50}), die letale Dosis (LD_{100}), wobei die Angabe LD_{99} aus statistischen Gründen genauer ist sowie die mittlere effektive Dosis (ED_{50}). Analog werden die mittlere letale Konzentration (LC_{50}) und die letale Konzentration (LC_{100} bzw. LC_{99}) angegeben.

Die LD_{50} wird definiert als Dosis, die bei 50% der verwendeten Tiere unter definierten Bedingungen zum Tode führt, die LD_{100} bedingt bei allen verwendeten Tieren den Tod. Die ED_{50} gibt die Dosis an, bei der eine bestimmte definierte Wirkung oder Reaktion bei 50% der verwendeten Versuchstiere registriert werden kann. Die Angaben erfolgen allgemein in Milligramm oder Gramm Substanz pro Kilogramm Körpergewicht (mg/kg). Es werden alle Applikationsarten angewendet.

Zur experimentellen Bestimmung der Dosen oder Konzentrationen werden Tierkollektiven von mindestens 8 bis 10 Versuchstieren unter konstanten vergleichbaren Bedingungen definierte Dosen der zu untersuchenden Substanz appliziert. Die Zahl der in jedem Kollektiv gestorbenen Tiere wird nach entsprechenden Zeiten registriert und daraus mittels statistischer oder/und graphischer Methoden die LD_{50} (oder anderer Dosen bzw. Konzentrationen) ermittelt.

Neben reinen statistischen Methoden [185] oder graphischen Berechnungsverfahren [297] hat sich durchgesetzt, die Bestimmung der genannten Dosen mit einem kombinierten graphisch-statistischen Verfahren durchzuführen [298]. Dazu werden die gestorbenen Tiere je Kollektiv in Prozent zur Gesamtzahl der verwendeten Tiere angegeben und in einem Wahrscheinlichkeitsnetz dargestellt, wobei auf der Ordinate die Prozentwerte, auf der Abszisse die Dosiswerte in logarithmischer Skala eingetragen werden. Die Meßpunkte werden durch eine Gerade miteinander verbunden. Nach Korrektur derselben mit Hilfe von Tabellenwerten kann auf ihr die gewünschte Dosis ermittelt sowie durch Zusatzrechnungen deren Vertrauensgrenzen für eine vorgegebene Irrtumswahrscheinlichkeit berechnet und deren statistische Sicherung vorgenommen werden. Die Methode bietet gegenüber anderen den Vorteil, daß bei einer ausreichenden Zahl von Versuchstieren je Kollektiv relativ genaue, statistisch abgesicherte Ergebnisse erhalten werden.

Zur Charakterisierung der Wirkung von Gegenmitteln (Antidoten) oder anderen Maßnahmen

zum Schutz gegen Vergiftungen wird häufig die Potenzierungsrate der LD_{50} angegeben. Wir verstehen darunter den Quotienten der mit Behandlung oder Prophylaxe ermittelten LD_{50} und der LD_{50} ohne therapeutische oder prophylaktische Maßnahmen. Beide Dosen müssen unter vergleichbaren Bedingungen ermittelt werden. Die Größe der Potenzierungsrate ist ein Maß für die Wirksamkeit von Schutzmaßnahmen gegen eine Vergiftung.

30.2. Einsatz von Tieren zum Nachweis von Kampfstoffen

Analog zur Ausnutzung des subjektiven Wahrnehmungsvermögens des Menschen für bestimmte Kampfstoffe wurde insbesondere während der Zeit des ersten Weltkriegs versucht, die höhere Empfindlichkeit der Sinnesorgane einiger Tiere oder deren physiologische Reaktionen zum Nachweis der Kampfstoffe auszuwerten. Das überaus empfindliche Riechorgan des Hundes ist zum Beispiel in der Lage, noch Konzentrationen von Schwefelyperitdämpfen unter 0,1 µg/l wahrzunehmen. Es gelang auch, das Riechvermögen von Hunden und ihre Reaktion bis zur differenzierten Anzeige von Kampfstoffen gegenüber anderen Gerüchen zu schulen [181]. Eine erhöhte Giftempfindlichkeit gegenüber Phosgen besteht bei Katzen. Noch empfindlicher reagiert das Huhn auf geringste Phosgenspuren, wie allgemein festgestellt werden kann, daß Vögel am empfindlichsten physiologische Reaktionen bei Anwesenheit von Giftstoffen in der Atmosphäre zeigen. Kanarienvögel können als lebende Indikatoren für Blausäure und Kohlenmonoxid benutzt werden. In ähnlicher Weise wurden von der amerikanischen Armee im ersten Weltkrieg Schnecken verwandt, die bei Anwesenheit geringer Yperitkonzentrationen in der Luft ein milchiges Sekret absonderten.

Obwohl dem Einsatz von Tieren für diesen Zweck viele Mängel anhaften, die durch die fehlende Verständigungsmöglichkeit oder die Schwierigkeiten der Auswertung des vom Normalen abweichenden Verhaltens der Tiere bedingt sind, beschäftigt man sich auch in der Gegenwart mit dieser Möglichkeit. Wie aus der zivilen toxikologischen und ausländischen militärchemischen Literatur ersichtlich ist, gilt das insbesondere für die Erkennung von phosphororganischen Kampfstoffen und Insektiziden in Wasser und Nahrungsmitteln. Hunde wurden trainiert, Konzentrationen $>0{,}5$ mg/m³ von Soman, Sarin, VX, Tabun und CS zu signalisieren [300]. Neben der Verwendung von Mäusen für die Ermittlung toxischer Daten der Verbindungen, worüber im Abschn. 30.1. ausführlicher berichtet wurde, werden diese Tiere auch mittels Fütterungsversuchen oder durch Injektion von Extrakten zur Feststellung von Giften in Lebensmitteln benutzt. Einige Zierfischarten, die eine ausgeprägt hohe Giftempfindlichkeit gegenüber phosphororganischen Kampfstoffen und Insektiziden zeigen, werden zum Nachweis dieser Gifte im Trinkwasser und mit einer geeigneten Einrichtung (Bild 30.1) zur ständigen Wasserkontrolle in größeren Aufbereitungsanlagen benutzt [182, 183].

Aus der Tabelle 30.1 sind die bei verschiedenen Einwirkungszeiten festgestellten LC_{50}-Werte von Sarin ersichtlich.

Da die Fische, besonders bei Wasser geringer Härte, empfindlich gegenüber Chlor

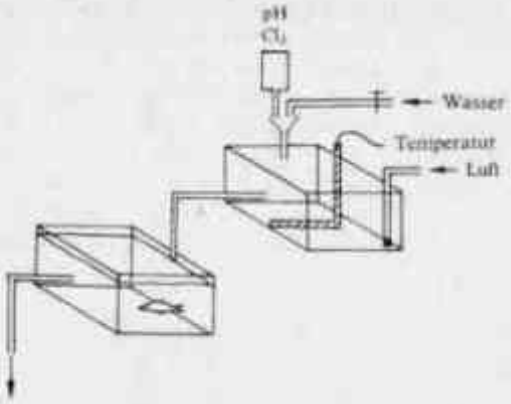


Bild 30.1
Einrichtung zur Wasserkontrolle mit Fischen [182]

reagieren, wird dieses durch Zusatz entsprechender Konzentrationen Natriumthiosulfat (7 mg $Na_2S_2O_3$ je 1 mg Chlor) reduziert. Die Temperatur wird bei 20 bis 28 °C gehalten, der Sauerstoffgehalt auf über 4 mg/l und der pH-Wert zwischen 5 bis 9 reguliert. Als besonders geeignet erwiesen sich die Dickkopfelritzen, die bei geringen Giftkonzentrationen sehr charakteristische Reaktionen (Streckung der Brustflossen nach vorn, Spreizung der Kiemendeckel) zeigen. Eine Konzentration von 0,5 mg Sarin/l bewirkt bei diesen Fischen nach 6 min bei 50% Gleichgewichtsverlust, nach 12 min bei 50% den Tod. Mit den Blaukiemen ist bei längerer Einwirkungszeit (30 Tage) noch der Nachweis von 0,1 µg Parathion/l möglich. Guppies eignen sich auch zum Nachweis von Spuren (5 mg/l) in Wasser gelösten Schwefelyperits [184]. Im Vietnam-Krieg haben die Bewohner von Dschungeldörfern nach dem vermuteten Einsatz chemischer Kampf- und Giftstoffe die Reaktion von Fischen abgewartet, um die Genießbarkeit von Trinkwasser zu beurteilen.

Tabelle 30.1

Fischart	Wasser	LC_{50} in µg/l		
		24 h	48 h	96 h
Dickkopfelritzen	weich	6,5	5,3	4,4
(Pimephales promelas)	hart	32,1	31,9	31,9
Grüner Sonnenfisch	weich	4,6	4,2	4,2
(Lepomis cyanellus)	hart	15,2	15,2	15,2
Guppies	weich	8,3	7,2	7,2
(Lebistes reticulatus)	hart	21,0	14,5	13,8
Blaukiemen	weich	7,5	3,2	3,2
(Lepomis macrochirus)	hart	23,5	23,5	23,5
Goldfische	weich	16,1	11,8	9,8
(Carassus auratus)				

Für die Rückstandsbestimmung und den Nachweis phosphorhaltiger Insektizide in Pflanzen und Lebensmitteln können Fliegen, Blutegel [12, 13] und Wasserflöhe verwendet werden. Die Fliegen werden meist in flachen zugedeckten Glasschalen in Kontakt mit einem Extrakt gebracht, die Blutegel in einen wäßrigen Auszug gelegt. Die erreichbaren Empfindlichkeiten sind sehr hoch. Da die Werte von den Bedingungen abhängig sind, mag als Anhaltswert dienen, daß zum Beispiel bei einer Einwirkungszeit von 24 h mit dem Blutegel noch 5 µg Parathion (nach vorheriger Oxydation) in 50 ml wäßrigem Auszug durch den Tod der Tiere nachweisbar sind. Von Interesse ist der Nachweis von toxischen organischen Phosphorverbindungen auf Papierchromatogrammen durch Kontakt von Moskitolarven mit dem in regelmäßige Teile zerschnittenen Chromatogramm.

Kontrollfrage

1. In welcher Form können Tiere zum Nachweis chemischer Kampfstoffe und anderer Giftstoffe in Wasser herangezogen werden?

31. Physikalische und physikalisch-chemische Methoden

31.1.	Bestimmung des spezifischen Gewichts	445
31.2.	Bestimmung des Schmelzpunktes	448
31.3.	Bestimmung des Siedepunktes	449
31.4.	Bestimmung des Dampfdrucks	450
31.5.	Bestimmung des Brechungsindex	452
31.6.	Spektralanalytische Methoden	454
31.6.1.	UV-Spektroskopie	455
31.6.2.	IR-Spektroskopie	456
31.7.	Trennung und Identifizierung durch chromatografische Methoden	461
31.7.1.	Säulenchromatografie	461
31.7.2.	Papierchromatografie	462
31.7.2.1.	Phosphororganische Verbindungen	463
31.7.3.	Dünnschichtchromatografie	465
31.7.3.1.	Trennung und Nachweis chemischer Kampfstoffe	466
31.7.3.2.	Sabotagegifte und Herbizide	471
31.7.3.3.	Alkaloide	472
31.7.4.	Gaschromatografie	474
31.7.4.1.	Phosphororganische Verbindungen	474
31.7.4.2.	Sonstige Kampf- und Giftstoffe	477
31.8.	Elektrochemische Methoden	479
31.8.1.	Polarografische Methoden	479
	Kontrollfragen	480

31. Physikalische und physikalisch-chemische Methoden

Die Bestimmung physikalischer Konstanten dient bei der Analyse unbekannter Proben der Identifizierung, bei der Laboruntersuchung bekannter Substanzen wird sie zur Kontrolle der Reinheit und bei Syntheseprodukten auch zur Bestätigung der Identität durchgeführt. Bei festen Substanzen wird der Schmelzpunkt, bei Flüssigkeiten werden der Siedepunkt, das spezifische Gewicht, der Dampfdruck und der Brechungsindex bestimmt. In jedem Fall wird die Substanz vor der Bestimmung der Konstanten weitgehend gereinigt, durch Umkristallisieren, Sublimieren, Destillieren oder durch präparative Chromatografie.

Die spektralanalytische Untersuchung, insbesondere im Infrarotbereich des Spektrums, bietet die vollkommenste Möglichkeit zur Charakterisierung bekannter und zur Identifizierung unbekannter Substanzen. Das Infrarotspektrum einer reinen Substanz ist in seiner Spezifität durchaus vergleichbar mit der Auswertung eines Fingerabdrucks in der Kriminalistik.

Obgleich die physikalischen Methoden den chemischen Methoden der Analyse in der Genauigkeit unterlegen sind, bieten sie hinsichtlich der Verkürzung des Zeitaufwands, der Verringerung der manuellen Arbeit und in der Empfindlichkeit bedeutende Vorteile. Tabelle 31.1, die einer Arbeit von H. KIENITZ [232] entnommen wurde, ermöglicht den Vergleich zwischen einigen chemischen und physikalischen Methoden zur quantitativen Analyse.

31.1. Bestimmung des spezifischen Gewichts

Für die Bestimmung des spezifischen Gewichts von flüssigen Kampfstoffen sind die Pyknometer geeignet. Man bestimmt folgende Gewichte:

a) Pyknometer, gefüllt mit der Substanz = A
b) Pyknometer, gefüllt mit Wasser = B
c) leeres Pyknometer = C

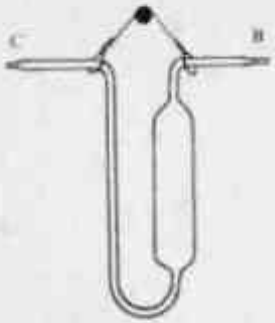
Daraus berechnet man die Dichte in $g \cdot cm^{-3}$

$$\varrho = \frac{A - C}{B - C}$$

Tabelle 31.1 Vergleich zwischen einigen quantitativen Analysenmethoden

Methode	analytische Aufgabe Nachweis oder Bestimmung	Probenmenge	ungefähre Erfassungsgrenze	Wirkungsgrad der Methode	Genauigkeit des Analysenergebnisses	Dauer der Analyse (ohne Vorbereitung)		
						manuelle Arbeit	Auswertung	Bestimmungsdauer einschl. Auswertung
		ohne Anreicherungsverfahren P in mg	E in mg	W = P/E	rel. in %	in min	in min	in min
anorganische Makrogewichtsanalyse	Elemente Anionen Kationen	100 ... 500	0,1	10^3	0,2 ... 0,5	20 ... 120	2 ... 5	60 ... 300
anorganische Mikrogewichtsanalyse	dto.	3 ... 10	0,002	10^3 ... 10^4	0,5	30 ... 120	2 ... 5	60 ... 300
anorganische Makromaßanalyse	dto.	20 ... 500	0,1	10^3 ... 10^4	0,2 ... 0,5	2 ... 20	2 ... 5	5 ... 25
anorganische Mikromaßanalyse	dto.	3 ... 10	0,001	10^3 ... 10^4	0,2 ... 0,5	2 ... 20	2 ... 5	5 ... 25
Kolorimetrie	dto.	0,1 ... 1	0,0001	10^3 ... 10^4	1 ... 2	2 ... 5	2 ... 5	5 ... 10
organisch-chemische Makroanalyse	funktionelle Gruppen, Moleküle	200 ... 1000	0,1	$2 \cdot 10^3$ ... 10^4	0,2 ... 0,5	10 ... 240	5 ... 10	15 ... 250
organisch-chemische Mikroanalyse allgemein	dto.	3 ... 10	0,002	10^3 ... 10^4	0,2 ... 0,5	5 ... 150	5 ... 10	10 ... 160
organisch-chemische Mikroelementaranalyse	C, H, N, O, S, Cl anorganische Verbindungen	3 ... 5	0,01	10^{+3}	0,3 ... 1	20 ... 40	2 ... 5	25 ... 45
anorganische und organische Tüpfelanalyse	Elemente, Anionen, Kationen, funktionelle Gruppen	0,01 ... 0,1	0,00001	10^3 ... 10^4	qualitativ	1 ... 2	–	1 ... 2

Gaschromatografie	Moleküle	0,5 ... 10	0,0001	10^3 ... 10^9	1 ... 3	5 ... 60	5 ... 15	10 ... 75
IR-Spektroskopie	funktionelle Gruppen	0,5 ... 5	0,005	10^2 ... 10^3	1 ... 2	5 ... 10	10 ... 30	15 ... 45
Flammenfotometrie	Elemente	1 ... 10	0,0005	10^3 ... 10^4	1 ... 2	1 ... 2	2 ... 5	3 ... 10
Emissionsspektrometrie	Elemente	0,1 ... 1	0,00005	10^4 ... 10^5	2 ... 3	1 ... 2	2 ... 10	3 ... 15
Röntgenfluoreszenz-spektrometrie	Elemente	100	0,01	10^4	2 ... 5	1 ... 2	2 ... 10	3 ... 15
Massenspektrometrie	Elemente, Moleküle	0,1 ... 10	0,0001	10^3 ... 10^5	1 ... 2	10 ... 20	10 ... 50	15 ... 60
Neutronenaktivierungs-analyse	Elemente	1 ... 100	10^{-8}	10^6 ... 10^8	5 ... 10	10 ... 60	15	25 ... 1000 Bestrahlungs-dauer 10 ... 1000 m:n



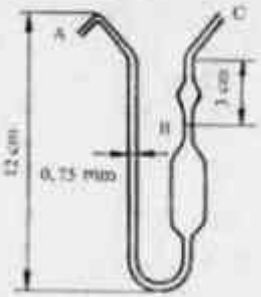


Bild 31.1 (links) Pyknometer nach SPRENGEL/OSTWALD

Bild 31.2 (rechts) Selbstfüllendes Pyknometer nach HENNION [225]

Die üblichen Pyknometer haben den bei Arbeiten mit Kampfstoffen bedeutsamen Nachteil, daß beim Aufsetzen der Kapillare am Schliff meistens etwas Flüssigkeit austritt. Besser geeignet sind die Pyknometer nach SPRENGEL/OSTWALD (Bild 31.1). Die Flüssigkeit wird durch die Öffnung A angesaugt (Gummiball oder Glasspritzenkolben mit Gummischlauch), bei B befindet sich eine Marke, auf die durch Abtupfen überschüssiger Flüssigkeit bei A mit einem Zellstopfftupfer eingestellt wird. Sehr vorteilhaft für das Arbeiten mit toxischen Flüssigkeiten ist das selbstfüllende Pyknometer nach HENNION [225], das aus einer Vollpipette entsprechender Größe leicht selbst gefertigt werden kann (Bild 31.2). Die kapillare Spitze A wird in die Flüssigkeit getaucht; nachdem sich das Pyknometer bis zur Eichmarke B gefüllt hat, wird die Öffnung C mit dem Finger verschlossen, und nach dem Abwischen der Spitze A kann gewogen werden.

31.2. Bestimmung des Schmelzpunktes

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wird die Substanz in eine gläserne Schmelzpunktkapillare eingefüllt und diese im Glasapparat nach THIELE im Schwefelsäurebad oder bei Kampfstoffen vorteilhafter im Kupfer- oder Aluminiumblock erwärmt. Das Einfüllen in die Kapillare erfolgt über einer Glasplatte, die anschließend entgiftet wird. Sehr vorteilhaft für die schnelle Bestimmung des Schmelzpunktes bei Kampfstoffen, die sich bei längerem Erwärmen zersetzen, ist die Heizbank nach KOFLER. Sie besteht aus einem etwa 4 cm breiten und 37 cm langen Metallkörper, auf dem durch einseitige elektrische Beheizung ein Temperaturgefälle erzeugt wird. Der Temperaturgradient ist annähernd linear. Die Substanz wird unmittelbar auf die verchromte Oberfläche der Heizbank aufgestreut. Je nach Reinheit der Substanz wird sofort eine mehr oder weniger scharfe Grenze zwischen flüssiger und fester Phase deutlich. Beim Arbeiten mit den Schmelzpunktkapillaren kann die Bestimmung des Schmelzpunktes exakter gestaltet werden, indem in einem Vorversuch die ungefähre Lage bestimmt wird und

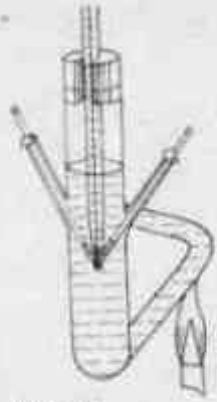


Bild 31.3
Glasapparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes nach THIELE

in einem zweiten Versuch die Kapillare erst wenige Grade unterhalb des im Vorversuch ermittelten Wertes in den Apparat eingesetzt wird. Für die Bestimmung des Schmelzpunktes bei Vorliegen sehr geringer Substanzmengen, es genügen einige Kristalle, wird mit dem Mikroheiztisch unter dem Mikroskop gearbeitet, mit dem auch Verunreinigungen der Probensubstanz und die Bildung eutektischer Gemische mit dem Hauptbestandteil wesentlich besser als in den Schmelzpunktkapillaren erkannt werden können. Eine Substanz gilt als rein, wenn sich der Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren um nicht mehr als 1 °C geändert hat. Ein sicheres Kriterium für die Identität einer Substanz ist der Mischschmelzpunkt. Gleiche Teile der Probensubstanz und der Substanz, die dem Schmelzpunkt zufolge vorliegen könnte, werden durch Verreiben innig vermischt. Entspricht der Schmelzpunkt der Mischung dem der zugemischten bekannten Substanz, so ist die Probensubstanz mit dieser identisch.

31.3. Bestimmung des Siedepunktes

Die für die Bestimmung des Siedepunktes zu wählende Methode ist abhängig von der Menge an Untersuchungssubstanz, die zur Verfügung steht. Bei feldanalytischen Kampfstoffuntersuchungen wird die Probenmenge im allgemeinen gering sein, und die Anwendung einer Mikromethode ist notwendig. Gut geeignet ist ein Glasröhrchen von etwa 6 mm Durchmesser, das mit einem Gummiring an einem Thermometer befestigt ist. Im Röhrchen befindet sich, eingetaucht in die Probenflüssigkeit, ein am oberen Ende zugeschmolzenes Kapillarröhrchen. Bei Erwärmung im Heizbad oder mit dem Brenner wird beim Erreichen der Siedetemperatur der Probe ein gleichmäßiger Strom feiner Dampfperlen an der Kapillare gebildet.
Eine andere Möglichkeit ist die Bestimmung mit dem Siedepunktröhrchen nach EMICH.

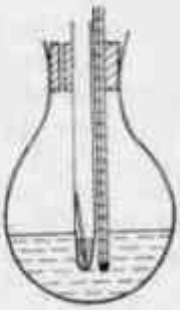


Bild 31.4
Bestimmung des Siedepunktes

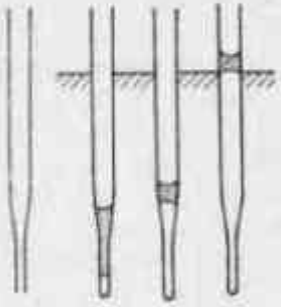


Bild 31.5
Siedepunktröhrchen nach EMICH

Eine etwa 8 cm lange Kapillare von 1 mm lichter Weite wird über einem Mikrobrenner zu einer 2 cm langen Spitze ausgezogen, mit welcher man etwas Probensubstanz aufsaugt.

Danach wird die Spitze so abgeschmolzen, daß eine kleine Luftblase zwischen dem abgeschmolzenen Ende und der Flüssigkeit bleibt. Die Kapillare wird an einem Thermometer befestigt und in einen Schmelzpunktapparat gebracht. Bei Erreichen des Siedepunktes steigt die Luftblase bis zum Flüssigkeitsspiegel des Heizbades auf. Zu diesem Zeitpunkt wird die Temperatur abgelesen.

Diese angeführten Methoden geben nur bei reinen Substanzen, die bei Normaldruck unzersetzt sieden, zuverlässige Werte. Bei Gemischen wird der Siedepunkt der Komponenten während einer fraktionierten Destillation bestimmt. Der Siedepunkt von Kampfstoffen, die bei Normaldruck sehr hoch (> 200 °C) und unter Zersetzung sieden, wird durch eine Vakuumdestillation in einer geeigneten Mikroapparatur ermittelt. Für die Bewertung der Reinheit der Probe genügt es festzustellen, daß bei konstantem Druck der überwiegende Teil in einem engen Temperaturbereich übergeht. Die genaue Ermittlung des Siedepunktes dieser Substanzen bei Normaldruck erfolgt durch Destillation bei zwei verschiedenen herabgesetzten Drücken und einer Berechnung, die auf der Abhängigkeit des Dampfdruckes vom Druck beruht.

Die Übersicht über die verschiedenen Verfahren zur Berechnung und die dazu notwendigen Konstanten findet man bei KRELL [202].

31.4. Bestimmung des Dampfdrucks

Man kann zwei Arten von Methoden zur Bestimmung des Dampfdrucks unterscheiden:

a) Statische Methoden

Die zu untersuchende Substanz wird auf eine bestimmte, konstant zu haltende Temperatur gebracht, und der sich einstellende Dampfdruck beim thermischen Gleichgewicht der beiden Phasen wird mit einem Druckmeßgerät bestimmt.

b) Dynamische Methoden

Der Druck wird durch einen Manostaten konstant gehalten und die Temperatur der Untersuchungssubstanz bis zum Sieden erhöht. Der Dampfdruck bei der Siedetemperatur ist gleich dem eingestellten Druck.

Zu den dynamischen Methoden gehört die Überführungsmethode, bei der die der Meßtemperatur entsprechende gasförmige Phase, die sich mit der flüssigen oder festen Phase der Untersuchungssubstanz im Gleichgewicht befindet, mengenmäßig erfaßt wird. Ein indifferenter Gasstrom wird durch die Untersuchungssubstanz geleitet. Bei entsprechend langsamer Strömungsgeschwindigkeit stellt sich der Sättigungsdruck der Substanz als Partialdruck ein. Der mitgeführte Dampf wird durch Kondensieren und Ausfrieren abgeschieden und kann durch Wiegen bestimmt werden, oder er wird chemisch gebunden und durch eine quantitative analytische Methode bestimmt. Das letztere Verfahren ist für die Bestimmung sehr geringer Dampfdrücke bis unter 10^{-4}

Torr geeignet und wurde auch für die Bestimmung des Dampfdrucks von Schwefelyperit benutzt [226]. Ein nicht allzu genaues, aber für viele Zwecke genügendes einfaches Verfahren ist die Bestimmung des Siedepunktes bei mindestens zwei verschiedenen Drücken. Aus einer Kurve, in der der log p [Torr] gegen $1/T$ [K^{-1}] aufgetragen wird, kann der Dampfdruck bei den verschiedenen Temperaturen interpoliert werden. Für die genaue Bestimmung sehr niedriger Dampfdrücke sind Methoden in der Literatur beschrieben worden [204, 205], die einen erheblichen apparativen Aufwand bedingen. Eine sehr bequem zu handhabende einfache Vorrichtung nach DREWES gestattet die Bestimmung des Dampfdrucks von Flüssigkeiten ab 1 Torr bei beliebigen Temperaturen. Es wird nur wenig Quecksilber und Untersuchungssubstanz benötigt, und das Meßgefäß ist so billig herstellbar, daß es nach erfolgter Benutzung vernichtet werden kann. Das Verfahren kann in allen Laboratorien, die über eine Ölvakuumpumpe verfügen, angewandt werden. Bild 31.6 zeigt den Aufbau der Vorrichtung, Bild 31.7 das Meßgefäß. Das Meßgefäß a befindet sich zur Messung in einem thermostatischen Bad. Die Eingangsöffnung des Hahnes b ist zu einer feinen Düse ausgezogen. Das Meßgefäß wird, wie Bild 31.7 zeigt, mit Quecksilber gefüllt. Nach dem Anschluß des Gefäßes an die Apparatur wird evakuiert und, nachdem sich der Quecksilberspiegel im geschlossenen Schenkel des Meßgefäßes etwas gesenkt hat, wird durch den Dreiwegehahn c gelüftet. Durch vorsichtiges Kippen wird die über dem Quecksilber entstandene Luftblase herausgelassen. Danach werden einige Tropfen Untersuchungssubstanz in das Meßgefäß gegeben und durch Kippen in den geschlossenen Schenkel über das Quecksilber befördert. Nach nochmaligem Evakuieren und Belüften wird die erneut gebildete Luftblase entfernt; es spielt kein Rolle, daß ein Teil der Substanz hierbei ebenfalls entfernt wird. Nunmehr wird das Meßgefäß temperiert und die Apparatur erneut evakuiert. Mit Hilfe des Hahnes b wird das Vakuum so reguliert, daß die Quecksilberspiegel in beiden Schenkeln auf gleicher Höhe sind; der am Manometer d abgelesene Wert in Millimeter entspricht dann dem Dampfdruck der Substanz bei der Temperatur des Bades. Durch stufenweise Erhöhung der Temperatur und jeweilige Angleichung des Vakuums kann die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks bestimmt werden. Reicht bei sehr niedrigem Dampfdruck das Vakuum der Pumpe nicht

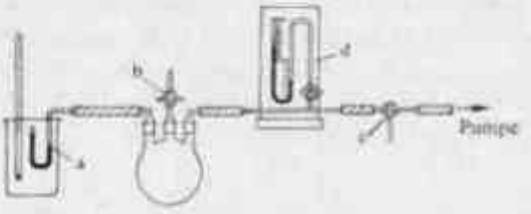


Bild 31.6 Apparatur zur Bestimmung des Dampfdrucks nach DREWES

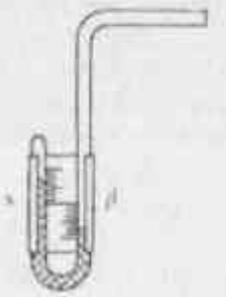


Bild 31.7 (rechts) Meßgefäß zur Dampfdruckbestimmung

Schnitt α-β

aus, um die Quecksilberspiegel des Meßgefäßes auf gleiche Höhe zu bringen, wird auf einen beliebigen, aber genau ablesbaren Wert der Skala am Meßgefäß eingestellt und der Dampfdruck aus der Differenz der am Manometer d und an der Skala des Meßgefäßes abgelesenen Millimeter ermittelt.

31.5. Bestimmung des Brechungsindex

Werden bei der Messung des Brechungsindex die Temperatur und die Wellenlänge des Lichtes konstant gehalten, so kann der gemessene Wert in gewissen Grenzen als Stoffkonstante angesehen werden und zur Charakterisierung organischer Substanzen dienen. Der Brechungsindex kann außerdem benutzt werden, um quantitativ die Konzentration einer Lösung zu ermitteln oder binäre Flüssigkeitsgemische zu analysieren.
Durch Kombination des Brechungsindex mit einer anderen temperaturabhängigen Größe, der Dichte, gelang es LORENTZ und LORENZ, mit der sogenannten Molrefraktion eine in nur noch sehr geringem Maß temperaturabhängige absolute Konstante theoretisch und praktisch einzuführen.

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\varrho};$$

n – Brechungsindex
M – bestimmte oder angenommene Molekularmasse
ϱ – Dichte

Die Molrefraktion sollte sich, ihrer ursprünglichen theoretischen Auffassung nach, additiv aus den Atomrefraktionen ergeben. Zahlreiche praktische Arbeiten zeigten jedoch, daß diese Additivität nur in guter Näherung gilt, da die in mehr oder weniger starkem Maß wirksamen Einflüsse der Bindungsverhältnisse und des Molekelbaus bei ihrer Berechnung nicht berücksichtigt wurden. Es hat sich deshalb in letzter Zeit durchgesetzt, die Bindungsrefraktionen zu addieren. Eine Zusammenstellung solcher vorwiegend von VOGEL [200] und SAYRE [201] berechneten Bindungsrefraktionen zeigt die Tabelle 31.2.
Von EISENLOHR und WÖHLISCH wurde gezeigt, daß für den sogenannten molekularen Brechungskoeffizienten $M \cdot n_D^{20}$, also für das Produkt aus der Molekularmasse und dem bei 20 °C für die Linie D gemessenen Brechungsindex, gleiche additive Eigenschaften gelten wie für die Molrefraktion. Auf dieser Basis wurden die in Spalte 3 der Tabelle 31.2 angegebenen Konstanten berechnet, aus denen sich nach

$$n_D^{20} = \frac{S}{M}$$

(wobei S die Summe der Bindungsrefraktionskonstanten darstellt) der Brechungsindex ermitteln läßt.

Tabelle 31.2 Bindungsrefraktionen und Konstanten

Bindung	Bindungs-refraktion Linie D und 20 °C	Bindungs-refraktion Konstante
P—C	3,575	25,57
P—Cl	8,856	68,57
P—H	4,010	16,16
P—O	3,102	28,11
P→O	−1,032	22,17
P—S	7,583	47,07
P→S	6,866	54,26
P—F		34,98
P—N		29,28
C—H	1,676	3,87
C—C	1,296	12,86
C=C	4,17	9,39
C—C (Sechsring)	1,27	
C—C (Aromat)	2,688	
C—F	1,55	
C—Cl	6,51	56,80
C—Br	9,39	124,51
C—O (Äther)	1,54	
C—O (Azetale)	1,46	
C=O	3,32	29,39
C=O (Methylketone)	3,49	
C—S	4,61	32,84
C=S	11,91	
C—N	1,57	
C=N	3,76	
O—H (Alkohole)	1,66	13,15
O—H (Säuren)	1,80	10,54
S—H	4,80	
S—S	8,11	
S—O	4,94	37,1
S→O	−0,20	20,84
N—H	1,76	7,26
N—O	2,43	
N→O	1,78	
N=O	4,0	32,26
N—N	1,99	
N=N	4,12	

Die Bestimmung des Brechungsindex wird mit dem Abbe-Refraktometer ausgeführt. Das Gerät befindet sich dabei unter dem Abzug. Die Reinigung erfolgt durch vorsichtiges, aber gründliches Abwaschen der Prismen mit Wattetupfern, die mit Alkohol getränkt sind. Die Tupfer werden in ein Gefäß getan und anschließend verbrannt. Sehr gut geeignet, da mit sehr geringen Flüssigkeitsmengen gearbeitet wird, ist das Mikrorefraktometer nach JELLEY. Es ist im Aufbau sehr robust und gestattet die Bestimmung von $n = 1{,}33$ bis $n = 1{,}92$ mit einer Genauigkeit bis zur dritten Dezimale.

31.6. Spektralanalytische Methoden

Die Absorptionsspektroskopie im sichtbaren und ultravioletten Bereich des Spektrums ist eines der ältesten physikalischen Verfahren zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen und in der Form der visuellen Kolorimetrie und der Photometrie eine der gebräuchlichsten Methoden zur Konzentrationsbestimmung farbiger oder fluoreszierender Verbindungen. Die Lichtabsorption in diesem Spektralbereich, also von 400 bis 1000 nm (sichtbarer Bereich) und von 200 bis 400 nm (UV), wird durch Anregung der locker gebundenen Valenzelektronen zu Schwingungen bewirkt. Es zeigen solche Moleküle eine Absorption, die chromophore Gruppen[1]) enthalten, durch Konjugation mehrerer dieser Gruppen und durch gleichzeitige Anwesenheit auxochromer Gruppen[2]) wird sie wesentlich verstärkt. Die fest gebundenen Valenzelektronen werden im Bereich unter 200 nm, dem sogenannten Vakuum- oder Schumann-UV, zu Schwingungen angeregt, und Anregungen der noch fester gebundenen, kernnahen Rumpfelektronen finden erst im Bereich der Röntgenstrahlen statt.

Die Spektren im sichtbaren und UV-Bereich sind nicht sehr ausgeprägt und haben meistens nur wenige Maxima und Minima. Ihrer Anwendung zur Charakterisierung organischer Verbindungen sind daher Grenzen gesetzt. Einen wesentlichen Fortschritt brachte die Erschließung des infraroten oder ultraroten Bereichs des Spektrums für die Molekülspektroskopie, die durch die Weiterentwicklung der als Detektoren für die Thermostrahlung dienenden Thermoelemente zu höchster Empfindlichkeit und die Erweiterung des Auflösungsvermögens der Monochromatoren ermöglicht wurde.

Der infrarote Bereich erstreckt sich vom roten Ende des sichtbaren Bereichs bis in das Gebiet der kurzen elektromagnetischen Wellen. Man bezeichnet den Bereich von 0,75 bis $3 \cdot 10^{-6}$ m als nahes Infrarot, von 3 bis $40 \cdot 10^{-6}$ m als mittleres Infrarot; daran schließt sich dann das ferne Infrarot an. Die Absorption im nahen und mittleren Bereich beruht auf der Übereinstimmung der Schwingungsfrequenzen der Moleküle mit den

[1]) Durch die Anwesenheit chromophorer Gruppen im Molekül erscheint eine Verbindung farbig. Beispiele für solche Gruppen sind die Nitrogruppe ($-NO_2$), die Azogruppe ($-N=N-$) oder Systeme mit konjugierten Doppelbindungen, das sind Doppelbindungen, zwischen denen eine Einfachbindung steht.

[2]) Als auxochrome Gruppen bezeichnet man in der Farbstoffchemie Substituenten mit freiem Elektronenpaaren, die durch ihren Eintritt in Chromogene (aromatische Radikale, die durch eine chromophore Gruppe farbig sind) eine Verstärkung der Farbintensität und eine Farbvertiefung bewirken. Beispiele sind die Aminogruppe ($-NH_2$) und die Dimethylaminogruppe [$-N(CH_3)_2$].

Frequenzen der Wellen dieses Gebiets. Im fernen Infrarot werden die Rotationsbewegungen der Moleküle um die Hauptträgheitsachsen wirksam. Im gleichen Spektralbereich werden auch die Raman-Spektren gemessen. Ihre Entstehung beruht auf der Polarisation der Moleküle durch Schwingungen und Rotation. Die Raman-Spektren werden im Spektrum des Streulichts neben den Frequenzen des Primärlichts gefunden. Sie sind für die Erforschung des Aufbaus der Moleküle genauso bedeutungsvoll wie die Infrarotspektren, jedoch erfordert ihre Messung, bedingt durch die geringe Intensität, einen erheblichen apparativen Aufwand und hat sich noch nicht allgemein eingeführt. Im Vergleich zu den Spektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich sind die Infrarotspektren, selbst bei Substanzen mit einfacher Struktur, entsprechend den vielen, theoretisch berechenbaren Möglichkeiten für Schwingung und Rotation sehr reich an Maxima und Minima, und ihre Auswertung erfordert viel Erfahrung.
Die Absorptionsspektroskopie kann für die Identifizierung unbekannter und für die Bestimmung bekannter Substanzen eingesetzt werden, im letzteren Fall wird die von der Konzentration abhängige Intensität eines für die zu bestimmende Substanz charakteristischen Maximums gemessen.
Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgt in UV-durchlässigen Küvetten in verdünnten Lösungen in einem nichtabsorbierenden Lösungsmittel, zum Beispiel n-Hexan. IR-Spektren von gasförmigen und flüssigen Stoffen werden unter Verwendung von Küvetten aufgenommen, deren Fenster aus den Halogeniden von Alkali- und Erdalkalielementen bestehen. Feste Substanzen werden mit Kaliumbromid vermischt und gepreßt und die Preßlinge in den IR-Spektrographen eingesetzt.
Neben der hohen Spezifität haben die absorptionsspektralanalytischen Methoden den weiteren Vorteil, daß die Probensubstanzen durch die Messung nicht verändert werden und für weitere Untersuchungen zur Verfügung stehen. Die Aufnahme eines Spektrogramms zum Zweck der Identifizierung und Charakterisierung einer Verbindung ist verständlicherweise nur dann sinnvoll, wenn es gelingt, die Probensubstanz in höchster Reinheit zu erhalten.

31.6.1. UV-Spektroskopie

Umfangreiche Arbeiten über die Charakterisierung und Bestimmung von Kampfstoffen durch UV-Spektroskopie wurden in den Jahren 1936 bis 1944 von Mohler [287] durchgeführt. Von verschiedenen Autoren wurde die UV-Spektroskopie für die Bestimmung von Phosphororganylen, darunter Parathion und Sarin [288], und anderen Giftstoffen bearbeitet. Eine Übersicht über einige in der Literatur angegebene charakteristische Absorptionsmaxima im UV und im Vakuum-UV für einige Kampf- und Giftstoffe gibt die folgende Tabelle:

Tabelle 31.3
Absorptionsmaxima im UV

Verbindung	λ in nm
Bromaceton	209
Brommethyläthylketon	212
m-Chloracetophenon	198
Xylylbromid	199
Brombenzylcyanid	etwa 244
Diphenylchlorarsin	271
Diphenylcyanarsin	226
Adamsit	198
Chlorpikrin	205
Äthyldichlorarsin	249
2-Chlorvinyldichlorarsin	214
Bis-(2-chloräthyl)-thioäther	202
Parathion	274
Paraoxon	270
DFP	261
LSD	312
N-Methyl-3-piperidylbenzilat	258

31.6.2. IR-Spektroskopie

Das Infrarotspektrum entsteht durch Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie – den Molekülen und Atomen. Es ist ein Absorptionsspektrum, das durch die Umwandlung von Strahlungsenergie in Energie des Materieteilchens entsteht. Die Infrarotstrahlung hat eine so geringe Energie, daß ihre Wechselwirkung mit den Materieteilchen nur zu einer Veränderung der Rotationsschwingungszustände im Molekül und damit zur Bildung eines Molekül-Rotationsschwingungsspektrums führt. Beim Auftreffen der Strahlung auf die Materieteilchen finden Veränderungen sowohl in den Rotations- als auch in den Schwingungszuständen der Moleküle statt. Dabei werden einzelne Atome oder auch Atomgruppen angeregt, die, da der Übergang von einem Rotationsschwingungszustand in den anderen an die Erfüllung der aus der Quantenmechanik folgenden Bedingungen gebunden ist, in Abhängigkeit von der Wellenlänge, Wellenzahl oder Frequenz ein Infrarot-Absorptionsspektrum bilden.
In der neueren Literatur wird die Infrarotstrahlung fast ausschließlich durch die Wellenzahl ν charakterisiert, die als Zahl der auf die Strecke von 1 cm entfallenden Wellen definiert wird. Sie steht mit der Wellenlänge λ durch die Beziehung $\nu = 1/\lambda$ im Zusammenhang, wenn λ in Zentimetern ausgedrückt wird, und hat demzufolge die Dimension cm^{-1}.
Die Schwingungen können einmal als Valenzschwingungen, d.h. Schwingungen in Bindungsrichtung, zum anderen als Knick-, Torsions-, Nick- und Drehschwingungen

Tabelle 31.4 IR-Absorptionsbanden für organische Phosphorverbindungen

Frequenz (cm^{-1})	Struktur	Schwingung	Art
460 ... 574	P—S—X (X = H, C, P)		
493 ... 617	P—S—X (X = H, C, P)	P—S	
420 ... 587		P—Cl	
513 ... 565	O—P—Cl	P—Cl	
etwa 515	S—P—S—C	P—S	
526 ... 649	P—S—H	P—S	V
etwa 538	S—P—S—C	P—S	V
570 ... 600	$R_1R_2R_3C$—S	C—S	
etwa 571	O—P—S—C	P—S	V
600 ... 700		C—S	
600 ... 750	P=S	P=S	
600 ... 630	R_1R_2CH—S		
etwa 606	O—P—S—C	P—S	V
625 ... 645	C—SP	C—S	V
630 ... 660	R—CH_2—S		
650 ... 750	P-Alkyl	P—C	V
685 ... 705	CH_3—S		
702 ... 730	P—NR_2	P—N	V
etwa 715		P—N	
720 ... 750	P—O-Alkyl	P—O	sym. V
740 ... 800	P—F	P—F	3-wert. P
787 ... 840	P=S	P=S	V
788 ... 820	P—O-Alkyl	P—O	V
815 ... 940	P—F	P—F	5-wert. P
etwa 800	$(CH_3)_2C$		Gerüstschw.
865 ... 940	O=P—F		
909 ... 971	P—O—C_3H_7—i		
925 ... 1005	Zyklohexan		Ringschw.
900 ... 980	P—O—P	P—O	
950 ... 1018	P—O—CH		
970 ... 1025	P—O-Alkyl	P—O	asym. V
987 ... 1042	P—O—CH_2		
989 ... 1006	P—N—C	N—C	V
995 ... 1050	P—O-Alkyl	O—C	V
1000 ... 1055	Zyklohexan		Ringschw.
1015 ... 1060	P—O—CH_3		
etwa 1030	P—O-Aryl		
1040 ... 1060	—S=O		
1087 ... 1190	CH—O—P		
1105 ... 1170	CH_2—O—P		
1109 ... 1114	P—O—C_3H_7—i		

Tabelle 31.4 (Fortsetzung)

Frequenz (cm^{-1})	Struktur	Schwingung	Art
1140 ... 1170	$(CH_3)_2C$		Gerüstschw.
1140 ... 1160	$-SO_2-$		
1140 ... 1180	$-SO_2-N-$		
1143 ... 1163	$P-O-C_2H_5$		
1145 ... 1200	$-O-SO_2-$		
1146 ... 1149	$P-O-C_3H_7-i$		
1150 ... 1230	$-O-SO_2-O$		
1150 ... 1210	SO_3H und SO_3		
1150 ... 1163	P—O-Aryl		
1156 ... 1163	P—O-Äthyl		
1168 ... 1200	CH_3-O-P		
1165 ... 1175	$(CH_3)_2C$		Gerüstschw.
1170 ... 1310	P=O	P=O	V
1184	$P-O-C_3H_7-i$		
1187 ... 1193	$P-O-CH_3$		
1190 ... 1240	P—O-Aryl		
1200 ... 1250	$(CH_3)_3C-R$		Gerüstschw.
etwa 1228	$P-C_2H_5$		
1245 ... 1255	$(CH_3)_3C-R$		Gerüstschw.
etwa 1280	$P-CH_3$	P—C	D
1310 ... 1320	$P-CH_3$		
etwa 1340	—CH—	C—H	D
1300 ... 1350	$-SO_2-$		
1300 ... 1350	$-SO_2N-$		
1330 ... 1420	$-O-SO_2$		
1350 ... 1440	$-O-SO_2-O-$		
1365	$-C-(CH_3)_3$	C—H	
1365 ... 1370	$-C-(CH_3)_2$	C—H	
1370 ... 1380	$-C-CH_3$	C—H	D sym.
1380 ... 1385	$-C-(CH_3)_2$	C—H	D
1385 ... 1395	$-C-(CH_3)_3$	C—H	D
1435 ... 1450	P-Aryl		
1430 ... 1470	$-C-CH_3$	C—H	D asym.
1445 ... 1485	$-CH_2-$		
1470 ... 1500	—N—C=S		
2215 ... 2260	P—C≡N	C≡N	V
2350 ... 2440	P—H	P—H	V
2525 ... 2735	P(O)OH	O—H	
2550 ... 2600	—S—H	S—H	
2560 ... 2700	P—OH	O—H	V
2843 ... 2863	CH_2	C—H	V

Tabelle 31.4 (Fortsetzung)

Frequenz (cm^{-1})	Struktur	Schwingung	Art
2862 ... 2882	CH_3	C—H	V
2880 ... 2900	CH	C—H	V
2926	CH_2	C—H	V
2962	CH_3	C—H	V
3080 ... 3160	Aromaten	C—H	V
3150 ... 3400	P—N—H	N—H	V

V – Valenzschwingung sym. – symmetrisch
D – Deformationsschwingung asym. – asymmetrisch

auftreten. Letztere faßt man häufig unter dem Oberbegriff Deformationsschwingungen zusammen.

Außer diesen Grundschwingungen erscheinen im Spektrum auch Ober- und Kombinationsschwingungen, die jedoch meist wesentlich schwächer sind. Voraussetzung zur Anzeige einer Schwingung ist die Absorption der Infrarotstrahlung, die nur dann auftritt, wenn die Schwingung mit der Änderung des Dipolmomentes einhergeht.

Die hohe Bedeutung, die organische Phosphorverbindungen als Insektizide und Weichmacher und in der Medizin, Pharmakologie und Militärchemie haben, gab den Anlaß zu sehr eingehenden Untersuchungen ihrer IR-Spektren. Nachdem die Zuordnung der beobachteten Maxima (Absorptionsbanden) zu den einzelnen Schwingungen, das heißt also die Beziehung zwischen Struktur und IR-Spektrum, geklärt war, wurden in der Folgezeit mit Hilfe der IR-Spektroskopie verschiedene praktische Aufgaben gelöst, wie die Untersuchung der Hydrolyse von Tabun [289] und die Reinheitskontrolle und Untersuchung der Stabilität von Sarin [290].

Aus einer Vielzahl von Literaturstellen wurde die Tabelle 31.4 zusammengestellt. Sie gibt in geordneter Reihenfolge eine Übersicht über die Lage der Absorptionsbanden bei phosphororganischen Verbindungen. Es fällt auf, daß für eine Schwingung ein mehr oder weniger großer Frequenzbereich angegeben ist. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, daß verschiedene Substituenten im Molekül zur Verschiebung einer Absorptionsbande beitragen, zum anderen kann es auf die Anwendung unterschiedlicher Gerätetypen bei der Aufnahme der Spektren zurückzuführen sein.

Eine Vorstellung von der Verteilung der Absorptionsbanden soll die Tabelle 31.5 vermitteln, die einer Arbeit von LORQUET und VASSART [290] entnommen wurde.

Zur Identifizierung von Substanzen genügt jedoch nicht allein die Zuordnung der Banden, erst der direkte Spektrenvergleich macht eine eindeutige Erkennung der vorliegenden Substanz möglich.

Eine weitere Möglichkeit der Anwendung der IR-Spektroskopie ist neben der Identi-

Tabelle 31.5 IR-Spektrum von Sarin

Frequenz in cm^{-1}	Intensität	Schwingung	zugeordnete Art	Gruppe
720	st	P—C	sym. V	P—O—C
777	m-st	P—O	V	P—O—C
840	sst	P—F	V	P—F
880	schw			
905	sst		K	O—C_3H_7—i
925	sst			
1015	sst	O—C	V	P—O—C
1105	st		K	O—C_3H_7—i
1145	m		Gerüstschwingung	$C(CH_3)_2$
1180	m		K	O—iC_3H_7
1280	sst	P=O	V	P=O
1320	sst	C—H	asym. K	P—CH_3
1360	schw	C—H	K	—C—H
1380	m			CH_3 der Isopropoxy-
1390	m			gruppe
1420	m	C—H	K	
1455	m			CH_3
1470	breit			
2854	sst			
2922	schw	CH	V	—CH_3
2955	st			

V – Valenzschwingung
K – Kniekschwingung
sst – sehr stark
st – stark
m – mittel
schw – schwach
sym. – symmetrisch
asym. – asymmetrisch

fizierung vor allem die quantitative Bestimmung, die auf dem Lambert-Beerschen Gesetz beruht.

$$\ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d = E$$

I_0 – Strahlungsintensität vor der Probe
I – Strahlungsintensität nach Durchtreten der Probe
ε – Extinktionsmodul (wellenlängenabhängige Stoffkennzahl)
c – Konzentration [mol/l]
d – Schichtdicke der Küvette [cm]
E – Extinktion

Die Auswertung der Spektren – unter Ausnutzung einer starken und eindeutigen Bande – kann dabei nach der Basislinienmethode, der Kompensationsmethode oder

der Methode der Extinktionsdifferenz erfolgen. Über Einzelheiten informiere man sich in der einschlägigen Fachliteratur.
Um Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz zu begegnen, arbeitet man vorteilhaft mit Eichkurven, in denen man die Absorption in Abhängigkeit von der Konzentration des jeweiligen Stoffes darstellt.

Für die quantitative infrarotspektrometrische Bestimmung der Organophosphorverbindungen wird vorzugsweise die bei allen organischen Verbindungen des fünfwertigen Phosphors auftretende, sehr intensive Absorptionsbande bei etwa 980 cm^{-1} benutzt, die von BELLAMY [291] der P—O-Bindung zugeordnet wurde.
Durch die gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte, die schnelle und saubere Arbeitsweise und die Genauigkeit der Anzeige läßt sich die IR-Spektroskopie vorteilhaft für reaktionskinetische Untersuchungen und für die Ermittlung von Reaktionsmechanismen einsetzen. Nachteilig wirkt sich aus, daß wegen des Küvettenmaterials und wegen der Eigenabsorption des Wassers ein Arbeiten in wäßrigen Lösungen nicht möglich ist.

Über die feldmäßige Ausnutzung der IR-Spektroskopie wird im Abschnitt 32.3.3. berichtet.

31.7. Trennung und Identifizierung durch chromatografische Methoden

Die Chromatografie ist ein wichtiges physikalisch-chemisches Trennverfahren, bei dem die Trennung der Substanzen im allgemeinen durch Unterschiede in den Adsorptionsgleichgewichten mit einer festen Phase oder durch unterschiedliche Verteilung zwischen zwei flüssigen oder einer gasförmigen und einer flüssigen Phase bewirkt wird. In vielen Fällen werden sowohl Adsorption als auch Verteilung gleichzeitig wirksam. Die Verteilung der Substanzen erfolgt zwischen einer mobilen Phase und einer stationären Phase. Als mobile oder bewegliche Phasen kommen Lösungsmittel oder, im speziellen Fall der Gaschromatografie, ein Trägergas, als stationäre Phasen feste Adsorbentien oder auf einem festen Träger fixierte Flüssigkeiten zur Anwendung. Sonderformen der Chromatografie sind die Ionenaustauschchromatografie und die Trennverfahren mit Molekularsieben oder durch Gelfiltration. Die weiteste Anwendung haben bisher die Säulen-, Papier- und Dünnschichtchromatografie und die Gaschromatografie gefunden.

31.7.1. Säulenchromatografie

Die stationäre Phase, als welche geeignete Adsorbentien, wie Kieselgel und Aluminiumoxid oder Zellulosepulver und Ionenaustauscher, verwendet werden, befindet sich in einem Rohr. Auf diese Säule wird erst das zu trennende Substanzgemisch in gelöster Form, danach die mobile Phase aufgegeben. Durch Adsorption oder Verteilung bilden

sich räumlich getrennte Zonen der einzelnen Komponenten der Substanz, die entweder nach Zerlegung der Säule oder auf Grund der zeitlichen Unterschiede, mit der sie mit der mobilen Phase aus der Säule austreten, ermittelt werden. Die Säulenchromatografie ermöglicht die Reinigung und Trennung präparativer Substanzmengen.

Die Flüssigkeits-Säulenchromatografie hat in den letzten Jahren einen enormen Aufschwung genommen. Mit der Flüssigkeits-Chromatografie können alle Stoffe analysiert werden, die in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden können. Damit sind der Anwendung der Flüssigkeits-Chromatografie weniger Grenzen gesetzt als der Gas-Chromatografie, bei der nur Substanzen erfaßt werden können, die gasförmig vorliegen oder verdampfbar sind. Die Entwicklung speziell der Flüssigkeits-Säulenchromatografie wurde jedoch bisher gehemmt durch das Fehlen hochempfindlicher und schnell anzeigender Detektoren für die qualitative und quantitative Messung der aus der Säule austretenden Fraktionen. Infolge des Auffindens solcher geeigneten Detektoren, die, wie zum Beispiel der UV-Photometer-Detektor, Grenzkonzentrationen bis $< 1 \cdot 10^{-1}$ mg/ml erfassen, und der Entwicklung der Hochdruckflüssigkeits-Chromatografie gewinnt die Flüssigkeits-Säulenchromatografie zunehmend an Bedeutung. Durch die Druckerhöhung wird die Durchflußgeschwindigkeit der mobilen Phase erhöht und die Analysenzeit erheblich verkürzt.

Die in technischem Sarin enthaltenen Verunreinigungen wie Pyroester, Fluorwasserstoffsäure, Methylphosphonsäure und andere organische phosphorhaltige Säuren können mit Hilfe einer Chromatografiesäule, die wassergesättigtes Kieselgel enthält, entfernt werden [210]. Man läßt eine Lösung des Sarins in Düsopropyläther durch die Säule laufen, wobei die genannten Verunreinigungen zurückgehalten werden und nach dem Durchlauf der sarinhaltigen Ätherlösung mit Wasser eluiert werden können. Die Trennung verschiedener insektizider Thiophosphorsäureester wie Paraoxon, Parathion, Chlorthion und Bromthion gelang SANDI [203] auf einer Säule aus Hostalenpulver (Niederdruckpolyäthylen) unter Verwendung von Zyklohexan als stationäre Phase und einem Äthanol-Azetat-Puffer-Gemisch als mobile Phase. Für die Auftrennung von Gemischen verschiedener organischer Säuren des Phosphors und ihrer Ester erwies sich die Aussalzchromatografie auf Kationenaustauschersäulen als geeignet [211, 212], und eine Säule mit Anionenaustauscher Dowex 1-X8 wurde in Verbindung mit Salzsäure als Elutionsmittel zur Trennung von Hydrolyseprodukten organischer Phosphorverbindungen benutzt [229].

31.7.2. Papierchromatografie

Die allgemeine Arbeitsweise ist folgende:

Eine geringe Menge der Substanzlösung wird an einer markierten Stelle, dem Startpunkt, am unteren Ende eines Papierstreifens aufgebracht; der Streifen wird dann mit diesem Ende in ein wasserhaltiges Lösungsmittel eingehängt. Das Lösungs- oder Laufmittel wird vom Papier aufgesogen und wandert über den Substanzfleck hinaus. Je nach der Verteilung zwischen dem Laufmittel und der stationären Phase, in diesem

Fall die wasserfeuchte Zellulose, wandern die Substanzen in unterschiedlicher Geschwindigkeit mit. Wenn die Laufmittelfront das obere Ende des Papiers fast erreicht hat, nimmt man den Streifen aus dem Laufmittel und markiert die Front. Wenn die getrennten Substanzen selbst nicht farbig sind, müssen sie zur Auswertung durch Besprühen der Chromatogramme mit Reagenzien, die bei der Reaktion mit den getrennten Substanzen ein farbiges Produkt ergeben, sichtbar gemacht werden.
Das Maß für die Wanderungsgeschwindigkeit der Substanzen ist der R_f-Wert[1]):

$$R_f\text{-Wert} = \frac{\text{Entfernung Startpunkt} - \text{Substanzfleck}}{\text{Entfernung Startpunkt} - \text{Lösungsmittelfront}}$$

Der R_f-Wert ist für die Substanz charakteristisch. Seine Größe hängt aber vom Laufmittel, der Papiersorte und einigen Bedingungen (Temperatur, Sättigung der Trennkammer und des Papiers mit dem Lösungsmitteldampf u.a.) ab, die nicht immer konstant zu halten sind. Es ist daher sicherer, auf breiteren Chromatogrammen Standardsubstanzen mitlaufen zu lassen, auf deren R_f-Wert man sich beziehen kann, oder Vergleichssubstanzen zu verwenden.
Die Papierchromatografie ist relativ zeitaufwendig; ein 40 cm langes Chromatogramm benötigt je nach Papiersorte, Laufmittel und Entwicklungstechnik (auf- oder absteigend oder Horizontaltechnik) zwischen 6 und 20 h.

31.7.2.1. Phosphororganische Verbindungen

Die Papierchromatografie ist eine der wichtigsten Methoden für die chemische und biochemische Untersuchung dieser Verbindungen. Aus dem chromatografischen Verhalten können Rückschlüsse auf die Struktur dieser Verbindungen, insbesondere auf die Bindungsart des Schwefels, gezogen werden. Bei Verwendung einer polaren stationären Phase und einer unpolaren mobilen Phase zeigen Verbindungen mit Schwefel in Thionobindung (P=S) die höchsten R_f-Werte, Schwefel in Thiolbindung (P—S—) setzt die R_f-Werte herab. Die Substitution des Schwefels durch Sauerstoff setzt die R_f-Werte ebenfalls herab.

Lösungsmittelsysteme
Dem Normalverfahren mit Wasser als stationärer Phase sind bei der Anwendung auf wenig wasserlösliche Substanzen Grenzen gesetzt, weshalb bei einigen Organophosphorverbindungen mit einem polaren Lösungsmittel als stationärer Phase oder mit umgekehrten Phasen gearbeitet wird, das heißt, auf dem Papier befindet sich eine unpolare Flüssigkeit, wie Silikon- oder Mineralöl, und als Laufmittel wird ein polares Lösungsmittel verwendet. Eine Übersicht über einige gebräuchliche Lösungsmittelsysteme gibt die Tabelle 31.6.

[1]) Engl.: «Ratio» (= Verhältnis) bezogen auf die «front».

Tabelle 31.6

phosphororganische Verbindung	Lösungsmittelsystem	Literatur
VX, analoge Verbindungen und Hydrolyseprodukte	n-Butanol-Äthanol-Eisessig-Wasser (8:2:2:3)	[213]
Hydrolyseprodukte des Sarins	I. n-Butanol-Äthanol-Eisessig-Wasser (8:2:1:3) II. i-Butanol-i-Propanol-2 mNH_4OH	[214]
Parathion und analoge Verbindungen	stationäre Phase: Silikonöl mobile Phase: Wasser-Äthanol-Chloroform (6:10:10)	[216, 218]
Parathion, Systox und isomere Verbindungen	stationäre Phase: Mineralöl mobile Phase: Äthanol-Azeton-Wasser (1:1:2)	[217]
Isosystox und Oxydationsprodukte	Toluol-Azetonitril-Methanol-Wasser (8:2:5:5)	[219]

Nachweis der phosphororganischen Verbindungen auf dem Chromatogramm

Eine allgemein anwendbare Nachweismethode nach HANES und ISHERWOOD [220] beruht auf der Überführung in Phosphormolybdänsäure und deren Reduktion zu Molybdänblau nach folgender Arbeitsweise:

Das getrocknete Chromatogramm wird mit einer Lösung besprüht, die durch Mischen von 5 ml 60%iger Perchlorsäure, 10 ml 1normaler Salzsäure und 25 ml 4%iger Ammoniummolybdatlösung und Auffüllung auf 100 ml mit Wasser bereitet wurde. Das besprühte Chromatogramm wird 7 min auf 85 °C erwärmt. Läßt man anschließend eine Schwefelwasserstoffatmosphäre einwirken oder besprüht mit sehr verdünnter salzsaurer Zinn(II)-chloridlösung, erscheinen die Organophosphate als blaue Flecken.

Der Nachweis schwer hydrolysierbarer Thiol- und Thionophosphorverbindungen wird durch vorheriges Besprühen des Chromatogramms mit einer Lösung von N-Bromsukzinimid ermöglicht.

Der empfindlichste Nachweis der Phosphororganyle, die in vitro Cholinesterase inhibieren, erfolgt durch die modifizierten biochemischen Methoden [216]. Eine Vielzahl von Methoden mit verschiedenen Substraten wurde ausgearbeitet; sehr bequem in der Arbeitsweise ist das Verfahren mit Pferdeblutserum und Indoxylazetat [221]. Verbindungen wie Parathion, die nur in vivo inhibieren, werden durch Behandlung des Chromatogramms mit Bromdampf oder durch Besprühen mit einer N-Bromsukzinimidlösung zu In-vitro-Inhibitoren oxydiert. Weitere, für den Nachweis der phosphororganischen Giftstoffe auf Papierchromatogrammen geeignete Sprühreagenzien können der Tabelle 31.7 entnommen werden.

31.7.3. Dünnschichtchromatografie

Die Trennung erfolgt bei dieser chromatografischen Methode auf dünnen Schichten von Adsorbentien, die sich auf einer geeigneten festen Unterlage, zum Beispiel auf Glasplatten, befinden. Das Trennprinzip ist deshalb hauptsächlich die Adsorption, doch können bei Verwendung anderer Schichten auch Verteilung, Ionenaustausch und Gelfiltration wirken. Die Vorteile der Dünnschichtchromatografie sind kurze Laufzeiten, ausgezeichnete Trennschärfe, hohe Empfindlichkeit und allgemeine Anwendbarkeit durch breite Variabilität der stationären Phasen. Die Auswahl der Nachweisreagenzien ist größer als bei der Papierchromatografie, da auch einige aggressive Reagenzien wie Jod, Kaliumpermanganat und konzentrierte Schwefelsäure verwendet werden können.

Die am häufigsten verwendeten Adsorbentien sind feinkörniges Kieselgel oder Aluminiumoxid, die ein Bindemittel (Gips oder Stärke) enthalten und, nachdem sie mit Wasser zu einem Brei angerührt worden sind, mit Hilfe eines geeigneten Streichgerätes in etwa 0,25 mm dicken Schichten auf die Unterlagen aufgetragen werden. Die beschichteten Platten werden anschließend getrocknet. Die allgemeine Arbeitsweise bei der Entwicklung der Chromatogramme gleicht der bei der Papierchromatografie beschriebenen. Wegen der Einfachheit der Durchführung wird die aufsteigende Technik bevorzugt, bei der die Platten einfach in die mobile Phase eingestellt werden. Hinsichtlich der Auswertung über die R_f-Werte gilt das bei der Papierchromatografie gesagte.

In den letzten Jahren sind von verschiedenen Herstellern Fertigmaterialien für die Dünnschichtchromatografie auf den Markt gebracht worden. Die Adsorbentien werden durch Zusatz geeigneter Bindemittel (Stärke, Polyvinylalkohol, Wasserglas) auf starren (Glasplatten) oder flexiblen (Aluminium- oder Polyesterfolie) Unterlagen in abriebfesten Schichten gebunden. Gegenüber den selbstbeschichteten Glasplatten haben die industriemäßig vorbeschichteten Folien den Vorteil, daß die Schichten hinsichtlich ihrer Stärke, Homogenität und ihren chromatografischen Eigenschaften standardisiert sind. Die flexiblen Unterlagen und die Abriebfestigkeit der Schicht gestattet den sicheren Transport und die Lagerung größerer Mengen der Materialien, wodurch die Einführung der Dünnschichtchromatografie in die Feldanalyse ermöglicht wird. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Fertigfolien fast wie Papier beschriftet und auf jedes beliebige Format zugeschnitten werden können.

Die Entwicklung der Chromatogramme bei der Verwendung von DC-Fertigfolien erfolgt vorzugsweise in der «S-Trennkammer». Diese besteht aus einem beidseitig verschlossenen und mit einem Längsschlitz versehenen Rohrtank für die Aufnahme des Laufmittels und dem Trennkammerrahmen. Der Rahmen ist eine an drei Seiten mit schmalen Auflageleisten versehene Platte. Zwischen diesen Rahmen und einer zweiten glatten Platte wird die DC-Fertigfolie nach dem Auftragen der Substanzen mit Hilfe einer Klammer eingeklemmt und durch den Schlitz in den Rohrtank gestellt. Der Vorteil der S-Kammer ist der geringe Lösungsmittelverbrauch bei sehr schneller Sättigung der Kammeratmosphäre mit dem Lösungsmitteldampf.

Vielseitige und neuartige Anwendungsmöglichkeiten für die Dünnschichtchromatografie ergeben sich durch die Verbindung mit dem von STAHL [286] entwickelten TAS-Verfahren[1]), das im Prinzip dem im Feldlabor angewandten Verfahren der Luftextraktion der Kampfstoffe entspricht. Zahlreiche organische Substanzen sind bei höherer Temperatur flüchtig und lassen sich somit aus Probenmaterialien abtrennen und nach direktem Transfer auf einer DC-Platte chromatografieren. Bild 31.8 zeigt den schematischen Aufbau des TAS-Ofens.

Die Probe wird in eine Glaspatrone gegeben. Die am hinteren Ende dicht verschlossene Patrone steckt man in einen vorgeheizten Blockofen. Die flüchtigen Substanzen verdampfen und treten durch die kapillare Öffnung der Patrone als Dampfstrahl aus. Unmittelbar vor dieser Öffnung wird die DC-Platte gehaltert, auf der sich die flüchtigen Substanzen als Startpunkt niederschlagen und anschließend chromatografiert werden. Das TAS-Verfahren wurde u.a. bereits auf die Abtrennung von Alkaloiden, Herbiziden, insektiziden Phosphororganylen und Rauschgiften, darunter LSD, angewandt.

31.7.3.1. Trennung und Nachweis chemischer Kampfstoffe

Phosphororganische Kampfstoffe

Ein für die Trennung von DFP, Tabun, Sarin und Soman auf Kieselgelschichten geeignetes Laufmittelsystem ist n-Hexan-Azeton-Methylenchlorid (7 : 2 : 1) [187]. Die R_f-Werte der Kampfstoffe sind für DFP 0,5, Tabun 0,26, Sarin 0,27 und für Soman 0,41. Gleichfalls gute Trennwirkung für diese Kampfstoffe zeigt ein Gemisch von n-Hexan und Essigsäureäthylester im Verhältnis 3 : 1, und mit n-Hexan-Azeton (4 : 1) können die meisten Thiolphosphororganyle auf Kieselgelschichten getrennt werden. Für die Trennung phosphororganischer Kampfstoffe vom Typ VX mit einem tertiären

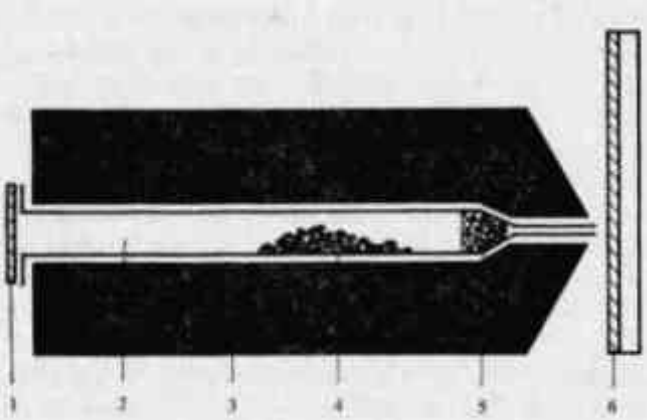


Bild 31.8
TAS-Ofen
1 – Abdichtung;
2 – Glaspatrone;
3 – Heizblock (Ofen);
4 – Probe;
5 – Glaswolle;
6 – DC-Schicht

[1]) TAS = Abkürzung für Thermomikro-, Abtrenn-, Transfer- und Auftragverfahren für Substanzen nach STAHL.

Stickstoffatom im Molekül muß den Laufmitteln ein geringer Anteil einer Base, zum Beispiel Diäthylamin, zugesetzt werden, um auf den schwach sauren Kieselgelschichten ein durch Salzbildung bedingtes Verbleiben am Startpunkt zu verhindern. Für die gleichzeitige Trennung von Kampfstoffen des Sarintyps sind solche basischen Laufmittel allerdings nicht geeignet, da die Amine diese Kampfstoffe zerstören würden.
Die höchste Empfindlichkeit für den Nachweis der phosphororganischen Kampfstoffe auf den Chromatogrammen zeigen die auf der Hemmung der Cholin- und Ali-Esterasen beruhenden biochemischen Methoden.
Die Arbeitsweise mit Indoxylazetat als Substrat bietet den Vorteil, daß die Inhibitorflecken sowohl im UV-Licht als auch am Tageslicht erkannt werden können [221].

Sprühlösungen:

A. Enzymlösung (Gleiche Teile einer 10%igen wäßrigen Lösung von lyophilisiertem Pferdeblutserum und Testal-Standard-Puffer vom pH 10,0 werden vermischt.)
B. Substratlösung (0,5% Indoxylazetat werden in einer Mischung von 2 Teilen aldehydfreiem Azeton und 3 Teilen Wasser gelöst.)

Arbeitsweise:

Die aus der Trennkammer entnommenen Platten werden nach dem Verdampfen des Laufmittels durch Besprühen gleichmäßig mit der Enzymlösung durchfeuchtet und anschließend 10 min (bei Sarin und Soman) oder 30 min (bei VX) in einem Gefäß mit wasserdampfgesättigter Atmosphäre aufbewahrt. Nach Ablauf der Inkubationszeit werden die Platten mit der Substratlösung besprüht und im Licht einer UV-Lampe betrachtet. Man erkennt nach 1 bis 2 min die Inhibitoren als dunkle Flecken auf kräftig blaugrün fluoreszierendem Grund. Mit dem allmählichen Rückgang der Fluoreszenz bildet sich dann durch die Luftoxydation des Indoxyls zu Indigo eine blaue Grundfärbung aus, gegen die sich die Inhibitorflecken weiß abheben. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,005 µg Sarin und Soman und bei 0,05 µg VX. Für die ausschließliche Auswertung im UV-Licht ist die Verwendung von N-Methylindoxylazetat als Substrat [197] vorteilhaft, da die Fluoreszenz länger andauert. Die Nachweisempfindlichkeit ist bei der UV-Auswertung höher, doch treten bei der Anwendung auf Extrakte unterschiedlicher Probenmaterialien Störungen durch mitextrahierte, fluoreszenzlöschende Inhaltsstoffe der Proben stärker in Erscheinung.
Leichter zugänglich als Pferdeblutserumesterase sind Aliesterase-Präparate aus Rinderleber [196], weshalb deren Anwendung für den biochemischen Nachweis phosphororganischer Kampfstoffe auf Dünnschichtchromatogrammen beschrieben werden soll.

Sprühlösungen:

A. Enzymlösung (1 Teil Rinderleber wird zusammen mit 5 Teilen Wasser homogenisiert. Steht kein Homogenisator zur Verfügung, kann die in Stückchen zerschnittene Leber im Mörser mit Seesand gründlich verrieben und danach mit dem Wasser vermischt werden. Das Homogenisat wird 10 min bei 5000 U/min zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird mit Testal-Standard-Puffer pH 10,0 im Verhältnis 1 : 1 vermischt und als Sprühlösung verwendet.)

Das Homogenisat kann im Vakuum der Gefriertrocknung unterworfen werden. Das erhaltene Trockenpräparat behält über Jahre hinweg seine Aktivität, wenn es kühl und vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt wird. Zur Herstellung der Sprühlösung werden 20 mg in 10 ml Puffer gelöst.)

B. Substratlösung (20 mg α-Naphthylazetat werden in 2 ml aldehydfreiem Azeton gelöst; dazu werden 6 ml Wasser gegeben.)

C. Kupplungsreagens (10 mg Echtblausalz B[1]) werden in 8 ml Wasser gelöst.)

Arbeitsweise:

Die allgemeine Arbeitsweise ist analog der beim biochemischen Nachweis mit ChE und Indoxylazetat beschriebenen. Nach Ablauf der Inkubationszeit werden die Chromatogramme nacheinander mit der Substratlösung und dem Kupplungsreagens besprüht. Die Inhibitorflecken sind nach wenigen Minuten weiß auf violettem Grund erkennbar.

Eine Übersicht über weitere Sprühreagenzien, insbesondere für den Nachweis von schwefelhaltigen phosphororganischen Giftstoffen gibt die Tabelle 31.7.

Das unter 31.7.2.1. beschriebene allgemeine Nachweisverfahren durch Überführung in Phosphormolybdänsäure kann auch für den Nachweis phosphororganischer Giftstoffe auf Dünnschichtchromatogrammen angewandt werden. Nach dem Besprühen werden die Chromatogramme 10 min auf 110 °C erhitzt.

Yperite

Für die Trennung des Schwefelyperits und seiner Hydrolyseprodukte auf Kieselgelschichten ist das Lösungsmittelgemisch Chloroform–Azeton (5 : 4) geeignet [191].

Schwefel- und Stickstoffyperite können sehr empfindlich auf Dünnschichtchromatogrammen mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin nachgewiesen werden.

Sprühlösungen [198]:

A. 2%ige Lösung von 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin in Azeton.

B. 10%ige Lösung von Ammoniumkarbonat in einer Mischung von Wasser und Azeton (1 : 1).

C. 10%ige Kaliumhydroxidlösung in 50%igem Äthanol.

Arbeitsweise:

Nach dem Verdampfen des Laufmittels wird das Chromatogramm kräftig mit Sprühlösung A, danach leicht mit B besprüht und anschließend 10 min auf 110–120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird es mit Sprühlösung C besprüht. Die Yperite sowie der Reizstoff Chlorazetophenon werden als blaue Flecken sichtbar. Die Erfassungsgrenze liegt bei 1 µg.

Schwefelyperit kann auf fluoreszeinhaltigen Kieselgelschichten durch Behandlung mit Bromdampf nachgewiesen werden. Die Färbung des Untergrundes wird durch das rote Tetrabromfluoreszein (Eosin) gebildet, zu dem die Yperitflecken, bei denen das

[1]) Zinkdoppelsalz des tetrazotierten o-Dianisidins.

Tabelle 31.7

Giftstoff	Sprühreagens, Arbeitsweise, Empfindlichkeit	Literatur
DFP, Tabun, Sarin, Soman	5%ige wäßr. NaOH, die 1% H_2O_2 enthält; danach bei 110 °C trocknen, besprühen mit gesättigter Lösung von wasserfreiem $CoCl_2$ in Azeton; erneut bei 110 °C trocknen → blaue Flecke auf weißem Grund Erfassungsgrenzen: 10 µg Sarin und Soman, 20 µg DFP, 40 µg Tabun	[187]
schwefelhaltige Phosphororganyle (u.a. VX)	a) 5% Palladiumchlorid in 2 ml Salzsäure und 98 ml Wasser → je nach Bindungsart des Schwefels gelbe (bei —S—C, —SO—C und —SO_2—C) bis braune (bei P → S und —SH) Flecken Erfassungsgrenze: 2–10 µg	[222]
	b) Kaliumhexajodoplatinat 1 g Platinchlorid in 10 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10 g KJ in 250 ml Wasser vermischt, vor Gebrauch wird 1:6 mit Wasser verdünnt → gelbe Flecken auf rosa Grund Erfassungsgrenze: 1–5 µg	[215]
	c) 5% NaN_3 in 0,1 N Jodlösung → weiße Flecken auf braunem Grund Erfassungsgrenze: 1–10 µg	[223]
schwefelhaltige Phosphororganyle mit P→S-Gruppe	0,5% 2,6-Dibrom-p-benzochinon-4-chlorimid in Zyklohexanol; 5 min auf 110 °C erhitzen → rote Flecken Erfassungsgrenze: 0,1–0,2 µg	[224]
Phosphororganyle mit tertiärem Aminostickstoff oder einer Cholingruppe (Tabun, VX)	Modifiziertes Dragendorff-Reagens Lösung A: 0,85 g basisches Wismutnitrat werden in 10 ml Eisessig und 40 ml Wasser gelöst. Lösung B: 8 g Kaliumjodid werden in 20 ml Wasser gelöst. Vorratslösung: Gleiche Volumenteile der Lösungen A und B werden gemischt.	[195]

Tabelle 31.7 (Fortsetzung)

Giftstoff	Sprühreagens, Arbeitsweise, Empfindlichkeit	Literatur
	Sprühlösung: Vor Gebrauch werden 1 ml Vorratslösung mit 2 ml Eisessig und 10 ml Wasser gemischt. → orange Flecken auf gelblichem Grund Erfassungsgrenze: 2–5 µg	
Thiolphosphonate (VX)	0,2 N NaOH in 50%igem Äthanol, nach einigen min mit 1% 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoesäure) in Mischung von 1 Teil Äthanol und 1 Teil 0,45 M Tris-Puffer vom pH 8,2 → gelbe Flecken	[186]

Brom unter Oxydation des Yperits zum Sulfoxid verbraucht wird, gelb kontrastieren. Im Licht einer UV-Lampe sind die Yperitflecken gelb fluoreszierend auf dunklem Grund zu erkennen. Die Erfassungsgrenze liegt bei 5 µg Schwefelyperit. Die fluoreszeinhaltigen Schichten werden erhalten, indem das Kieselgel zur Beschichtung der Platten mit Wasser angerührt wird, welches 0,04% Fluoreszein-Natrium gelöst enthält.
Stickstoffyperite können nach Besprühen der Chromatogramme mit dem modifizierten Dragendorff-Reagens durch die orangerote Färbung der im Abschnitt 28.3.11. beschriebenen Komplexverbindung erkannt werden.

Sonstige Kampfstoffe

Brombenzylzyanid (CA), Chlorazetophenon (CN) und 2-Chlorbenzylidenmalondinitril (CS) können an Schichten aus saurem Aluminiumoxid mit dem Lösungsmittelgemisch Benzol-Chloroform (19 : 1) getrennt werden. Für die Trennung von Chlorazetophenon und 2-Chlorbenzylidenmalondinitril und ihren Nebenprodukten ist auf den gleichen Schichten Benzol-Dichlormethan (3 : 1) geeignet [188].
Die genannten Reizkampfstoffe werden durch Besprühen der Chromatogramme mit einer 0,5%igen Lösung von p-Benzochinon in Methanol, anschließend mit 1 : 1 verdünnter Ammoniaklösung durch einen braunen (CN), gelben (CA) oder blauen (CS) Fleck nachgewiesen [188]. Die Erfassungsgrenze liegt bei 5–10 µg. Mit dem unter 31.7.3.1. beschriebenen Nachweissystem mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin gibt CS einen gelborangen, CN einen blauen und CA einen rotvioletten Fleck.
Adamsit wird durch Besprühen der Chromatogramme mit konzentrierter Schwefelsäure durch einen roten Fleck nachgewiesen. Das gleiche Sprühreagens ist auch für den Nachweis des psychotoxischen Kampfstoffes BZ geeignet. Beim Erhitzen der Chromatogramme auf 110 °C geben BZ und andere Benzilsäureester karminrote Flecken.

Für den Nachweis des BZ können auch Kaliumhexajodoplatinat oder ein Cersulfat-Schwefelsäure-Reagens (→ rote Flecken) verwendet werden. Die Trennung erfolgt auf Kieselgel-G-Schichten mit den Laufmitteln Zyklohexan-Chloroform-Diäthylamin (5 : 4 : 1) oder Methanol-Ammoniaklösung (99 : 1) [189].
LSD und verwandte Indolkörper können auf Kieselgel-G-Schichten mit Chloroform-Methanol (9 : 1) als Laufmittel getrennt werden [231]. Der Nachweis erfolgt im UV-Licht (360 und 254 nm) durch Beobachtung der blauen Fluoreszenz oder durch Besprühen mit einem modifizierten Van-Urk-Reagens (0,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in 95 ml Äthanol und 5 ml konzentrierter Salzsäure gelöst). Das Reagens zeigt diese Verbindungen mit blauvioletter Färbung an. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,05 µg LSD [190].

31.7.3.2. Sabotagegifte und Herbizide

Natriumfluorazetat kann auf Kieselgel-G-Schichten mit einem Laufmittel getrennt werden, das 4% Ammoniak in Äthanol enthält. Der Nachweis erfolgt durch Besprühen mit alkoholischer Silbernitratlösung und Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 360 nm. Fluorazetat wird bis zu einer Erfassungsgrenze von 0,1 µg durch einen dunklen Fleck erkannt [192].
Verschiedene chlorierte Phenoxykarbonsäuren, wie 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D), 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T), 2,4-Dichlorphenoxybuttersäure (2,4-DB), 4-Chlor-2-methyl-phenoxyessigsäure (MCPA) und α,α-Dichlorpropionsäure (Dalapon), können auf Schichten getrennt werden, die aus 60% Kieselgur und 40% Kieselgel mit Stärke als Bindemittel bestehen. Als Laufmittel wird Paraffinöl-Benzol-Eisessig-Zyklohexan (1 : 3 : 2 : 20) verwendet; der Nachweis erfolgt durch Besprühen mit 0,5%iger alkoholischer Silbernitratlösung und Bestrahlung mit UV-Licht, wobei braunschwarze Flecken auf weißem Grund sichtbar werden [230].
Nach der Trennung auf der Fertigfolie Silufol UV 254 (Hersteller ist die Fa. KAVALIR, Prag, ČSSR) mit dem Laufmittel Benzol-Azeton (40 : 60) können diese Herbizide durch Besprühen mit einer Lösung von 0,02% Rhodamin B in Äthanol und 5 min langer Bestrahlung mit UV-Licht nachgewiesen werden, wodurch sie als violette Flecken auf rosa Grund sichtbar werden [193].
Hochempfindlich kann der Nachweis der chlorierten Phenoxyfettsäuren nach der Trennung auf Kieselgel-G-Schichten durch Besprühen mit einem Reagens erfolgen, das aus einer Lösung von 4 g des Natriumsalzes der Chromotropsäure in 40 g Wasser und 56 g Schwefelsäure besteht. Beim Erhitzen der Chromatogramme auf 160 °C werden die Herbizide als violette Flecken auf weißem Grund sichtbar [199].

31.7.3.3. Alkaloide

Die verwendeten Laufmittel sind:

Nr.	Laufmittel	Vergleichssubstanz	R_f
I	Chloroform-Azeton-Diäthylamin (50 : 40 : 10)	Rhodamin B	0,58
II	Chloroform-Diäthylamin (90 : 10)	Rhodamin B	0,49
III	Zyklohexan-Chloroform-Diäthylamin (50 : 40 : 10)	Rhodamin B	0,20
IV	Zyklohexan-Diäthylamin (90 : 10)	Buttergelb	0,45
V	Benzol-Äthylazetat-Diäthylamin (70 : 20 : 10)	Buttergelb	0,44
VI	Chloroform	Buttergelb	0,85
VII	Zyklohexan-Chloroform (30 : 70) + 3 Tropfen Diäthylamin	Buttergelb	0,85
VIII	Methanol	Rhodamin B	0,53

Die Dünnschichtchromatografie ermöglicht die systematische Analyse der Alkaloide nach einem von WALDI, SCHNACKERZ und MUNTER [227] ausgearbeiteten Arbeitsgang. Die Alkaloide werden dabei in zwei Gruppen eingeteilt, und man stellt zunächst durch eine Vorprüfung mit dem Laufmittel III auf Kieselgel-G-Schicht* fest, in welche Gruppe die unbekannte Substanz gehört. Die Auswertung erfolgt durch Betrachtung im UV-Licht und durch Besprühen mit Kaliumhexajodoplatinatreagens. Als Vergleichssubstanz läßt man Rhodamin B mitlaufen. Alkaloide mit einem R_f-Wert unter 0,30 werden dann der Gruppe I, mit R_f-Werten über 0,30 der Gruppe II zugeordnet. Die Identifizierung der Gruppe I erfolgt dann neben der Auswertung der Farbreaktionen durch Trennung mit den Laufmitteln I und II auf Kieselgelschichten, die der Gruppe II durch Trennung mit den Laufmitteln III, IV und V gleichfalls auf Kieselgel. In Zweifelsfällen kann zusätzlich mit den Laufmitteln VI, VII und VIII auf Aluminiumoxid G (D) und alkalisiertem Kieselgel (zum Einrühren der Streichmasse wird statt Wasser 0,1normale Natronlauge verwendet) getrennt werden. Die günstigste Auftragsmenge liegt bei 50 µg Untersuchungssubstanz.
Die Auswertung erfolgt nach der Tabelle 31.8.
Die Trennung eines breiten Spektrums toxischer Verbindungen, unter anderem auch der Alkaloide, gelingt mit einem Laufmittel, das Methanol/Azeton/Triäthanolamin (50 : 50 : 1,5) enthält, auf Kieselgelschichten [228]. Zweckmäßig ist eine vorherige Auftrennung nach dem STAS-OTTO-Verfahren.

Tabelle 31.8 R_f-Werte und Farbreaktionen von Alkaloiden

Schicht	K	K	K	K	K	A	A	K (alk.)	Fluoreszenzfarbe im UV (365 µm)	Farbe mit Jodoplatinatreagens	Fleckenform	Zahl der Nebenflecken
Laufmittel	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				
						Gruppe I						
Morphin	0,10	0,08	0,0	0,0	0,03	0,03	0,0	0,34	–	tiefblau	rund	–
Atropin	0,38	0,40	0,16	0,05	0,12	0,0	0,10	0,17	–	violettblau	rund	–
Kolchizin	0,47	0,41	0,04	0,0	0,04	0,11	0,0	0,57	–	hellgrau	rund	–
Homatropin	0,37	0,45	0,15	0,05	0,23	0,04	0,24	0,15	–	violettblau	rund	–
Bruzin	0,42	0,63	0,18	0,0	0,19	0,50	0,54	0,12	–	violettbraun	rund	1
Strychnin	0,53	0,76	0,28	0,05	0,38	0,57	0,60	0,22	–	gelb	gezogen	–
						Gruppe II						
Physostigmin	0,65	0,9	0,32	0,04	0,44	0,59	0,50	0,46	–	rosa	rund	1
Akonitin	0,68	0,9	0,35	0,03	0,49	0,36	0,60	0,65	–	rotbraun	rund	3
Emetin	0,67	0,9	0,40	0,06	0,45	0,38	0,58	0,50	blau	rotbraun	rund	3
Papaverin	0,67	0,9	0,42	0,03	0,47	0,85	0,84	0,70	gelblich	gelb	rund	–
Narkotin	0,72	0,9	0,51	0,10	0,57	0,81	0,79	0,72	blau	hellgelb	rund	–
Kokain	0,73	0,9	0,65	0,36	0,58	0,84	0,77	0,62	–	violett	rund	–

K = Kieselgel; A = Aluminiumoxid; K (alk.) = alkalisches Kieselgel.

31.7.4. Gaschromatografie

Die Gaschromatografie ist eine der jüngsten chromatografischen Techniken, ist aber in den rund zwei Jahrzehnten, die seit Beginn ihrer stürmischen Entwicklung vergangen sind, zu einer der wichtigsten Methoden der organisch-chemischen Analyse geworden, und ihr werden ständig neue Anwendungsbereiche erschlossen. Ihr besonderer Vorteil gegenüber den bisher besprochenen chromatografischen Verfahren ist die Möglichkeit, den Trennvorgang in einfacher Weise gleichzeitig sowohl qualitativ als auch quantitativ zu erfassen. Die Gaschromatografie gleicht der Säulenchromatografie, jedoch wird statt des flüssigen Laufmittels eine gasförmige mobile Phase, das Träger- oder Schleppgas, verwandt. Der Anwendungsbereich ist damit auf gasförmige oder möglichst unzersetzt verdampfbare Probensubstanzen festgelegt, jedoch können auch charakteristische flüchtige Pyrolyseprodukte gaschromatografisch getrennt werden und Aufschluß über die Zusammensetzung der Probensubstanz geben. Die Gas- oder Dampfprobe wird in den Trägergasstrom gegeben; dieser durchströmt ein mit der stationären Phase gefülltes temperierbares Rohr. Als stationäre Phase dient ein festes Adsorbens, wie Kieselgel oder Aktivkohle, oder eine Flüssigkeit mit geringem Dampfdruck, die auf einem inerten, porösen Trägerstoff stationiert ist. Neben diesen gefüllten Säulen werden neuerdings Kapillarsäulen verwendet, das sind Kapillaren mit einem inneren Durchmesser von 0,2 bis 0,5 mm, aber einer Länge bis zu 150 m, auf deren Innenwand ein Flüssigkeitsfilm die stationäre Phase bildet. Die Trennwirkung dieser Kapillarsäulen ist außerordentlich hoch; man kann mit 100000 bis 500000 theoretischen Böden rechnen, während eine gute Destillationskolonne etwa 100 theoretische Böden aufweist. Bei Verwendung kurzer Kapillarsäulen werden extrem kurze Analysenzeiten erreicht, die oft nur Bruchteile einer Sekunde betragen; allerdings ist der apparative Aufwand recht beträchtlich.

Die Anzeige der nach dem Passieren der Trennsäule im zeitlichen Abstand im Trägergasstrom erscheinenden Komponenten erfolgt mit Detektoren, die zumeist auf physikalischen Prinzipien, wie Wärmeleitfähigkeit- und Gasdichtemessung, Flammen- und Strahlenionisation, oder Massenspektrometrie, beruhen und deren Anzeige durch einen automatischen Schreiber aufgezeichnet wird. Es werden Registrierkurven mit einer die Anzahl der Komponenten ausdrückenden Zahl von Bergen (Peaks) erhalten, deren Abstände vom Startpunkt die für die qualitative Auswertung wichtigen Retentionszeiten ausdrücken. Die Bergflächen dienen zur quantitativen Auswertung.

Die Gaschromatografie ermöglicht die Analyse komplizierter Gemische in einem Bruchteil der mit herkömmlichen Methoden notwendigen Zeit und ist eine der empfindlichsten Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung toxischer Substanzen.

31.7.4.1. Phosphororganische Verbindungen

Während Silikonöle und Hochvakuumfette als stationäre Phasen und grobkörniges Kieselgur (Chromosorb) als Trägermaterial sehr allgemeine Anwendung finden, führte

der Einsatz der Gaschromatografie zur Trennung und Bestimmung organischer Phosphorverbindungen zu einigen sehr interessanten Neuentwicklungen bei den Detektoren.

Von den herkömmlichen Detektoren zeigten sich die Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle und die Flammenionisationsdetektoren für die Anzeige der phosphororganischen Verbindungen geeignet. Besondere Bedeutung für den sehr empfindlichen Nachweis von Verbindungen mit hoher Elektronenaffinität, zu denen auch die chlorhaltigen Insektizide und Herbizide und verschiedene toxische insektizide Organophosphorverbindungen gehören, hat eine Modifikation des Strahlenionisationsdetektors, der sogenannte Elektronenanlagerungs- oder Elektroneneinfangdetektor («electron capture detector»), erlangt.

Durch die Betastrahlung einer Tritiumquelle werden die Moleküle des als Trägergas dienenden Stickstoffs ionisiert; es bilden sich freie Elektronen, die unter der Wirkung eines an die Detektorzelle angelegten festen Potentials zur als Meßelektrode dienenden Anode wandern und einen stabilen Ausgangsstrom geben. Sind in der Probensubstanz elektronenanlagernde Moleküle vorhanden, bilden sich negative Ionen, die sich im elektrischen Feld langsamer bewegen und fast alle mit positiven Ionen rekombinieren, bevor sie die Anode erreichen. Der anfangs mit dem reinen Trägergas gemessene Ionisationsstrom wird um einen Betrag vermindert, welcher der Zahl der in der Zeiteinheit gebildeten negativen Ionen proportional ist. Bis zu einer bestimmten Größe besteht Proportionalität zwischen dem Signal dieses Detektorentyps und dem Produkt aus Konzentration und Elektronenanlagerungsvermögen der Verbindungen. Das mit dem Elektronenanlagerungsdetektor meßbare unterschiedliche Anlagerungsvermögen ist zur Identifizierung unbekannter Verbindungen geeignet. Die durchschnittliche Empfindlichkeit des Detektors für phosphororganische Verbindungen liegt im Nanogrammbereich.

Breite Anwendung für die Bestimmung von Chlor-, Schwefel- und Phosphorverbindungen findet eine Anordnung, bei der die im Trägergasstrom enthaltenen Verbindungen nach dem Passieren der Trennsäule in einem Quarzrohr im Sauerstoffstrom verbrannt oder durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen reduziert werden; die Reaktionsprodukte werden dann kontinuierlich in einer coulometrischen Titrationszelle bestimmt. Gegenüber den Elektroneneinfangdetektoren hat das Verfahren zwar eine geringere Empfindlichkeit, jedoch ist die Anzeige elementspezifisch und unterliegt in geringerem Maß Störungen durch andere organische Verbindungen. Es eignet sich deshalb gut zur Bestimmung der Phosphororganyle in den verschiedensten Probenmaterialien. Konzentrationen von 25 bis 50 ng/l Wasser konnten in Kombination mit einem Extraktionsverfahren nach dieser Technik bestimmt werden [233].

Die spezifische Anzeige von Phosphorverbindungen bei höchster Empfindlichkeit ermöglicht der natriumthermionische Detektor, über den erstmals 1964 von L. Giuffrida [234] berichtet wurde. Er besteht aus einer mit einem Natriumsalz überzogenen Drahtspule, die direkt über dem normalen Wasserstoff-Flammenionisationsdetektor angebracht ist. Das von der Flamme erhitzte Salz liefert einen Ionenstrom, der sich beim

Durchgang organischer Halogen- und Phosphorverbindungen durch den Detektor beträchtlich verstärkt.

Diese Anordnung wurde in der Folgezeit mehrmals verbessert, und in den modernen Ausführungen dieses Detektors ist die mit Alkalisalz überzogene Drahtspule durch eine auf den Brenner des Flammenionisationsdetektors aufgesetzte, durchbohrte Salzspitze ersetzt, die aus Cäsiumbromid oder Rubidiumsulfat gepreßt ist. Phosphororganische Verbindungen werden durch diesen Detektor in Picogramm- (10^{-12} g), chlorhaltige Verbindungen in Nanogramm- (10^{-9} g) Mengen nachgewiesen.

Eine hohe Spezifität der Anzeige wird erreicht durch Kombination der Gaschromatografie mit der Emissionsspektrometrie. Im oberen Teil der Wasserstoffflamme des Flammenionisationsdetektors wird die Intensität der beim Durchgang der Giftstoffe vorhandenen Emissionsbanden des Phosphors (256 nm) und des Schwefels (394 nm) mit einem empfindlichen Photometer gemessen. Die Erfassungsgrenze liegt bei 10 ng Parathion.

Es wird aus der vorstehend gegebenen kurzen Beschreibung der einzelnen Detektortypen ersichtlich, daß die Entwicklung in Richtung einer Erhöhung der Spezifität der Anzeige geht. Die Methode der Gaschromatografie ist zwar die universellste Methode der Auftrennung komplizierter Gasgemische, doch bereitet die qualitative Charakterisierung der Komponenten mit den hochempfindlichen, aber unspezifisch anzeigenden Detektoren erhebliche Schwierigkeiten und ist meist nur durch Vergleich mit Standardsubstanzen möglich. Da auf der anderen Seite die Technik der Massenspektrometrie die exakte Identifizierung organischer Verbindungen bei außerordentlich geringen Probenmengen gestattet, die direkte Analyse eines komplexen Gemisches unbekannter Komponenten jedoch mit diesem Verfahren fast unlösbare Probleme aufwirft, war es der folgerichtige Abschluß der bisherigen Entwicklung, die gaschromatografische Trennung mit der massenspektrometrischen Identifizierung zu kombinieren. Da mit Probenmengen von nur 10^{-8} bis 10^{-10} g noch interpretierbare Massenspektren erhalten werden können, liegt die mit der Kopplung Gaschromatograf mit Massenspektrometer erreichbare Erfassungsgrenze größenordnungsmäßig im Bereich der Anzeige eines empfindlichen Flammenionisationsdetektors. Die Kopplung kann sowohl direkt zum kontinuierlichen Betrieb als auch diskontinuierlich erfolgen, indem die im Gaschromatografen getrennten Komponenten einzeln in Adsorptionsröhrchen aufgefangen und später in ein Massenspektrometer desorbiert werden. Da bei dieser Verfahrensweise die räumliche Trennung von Gaschromatograf und Massenspektrometer möglich ist, können Proben verschiedener Laboratorien zentral mit einem besonders hochwertigen Massenspektrometer untersucht werden.

Für die Untersuchung der hochsiedenden und nicht unzersetzt verdampfbaren phosphororganischen Verbindungen besteht die Möglichkeit der gaschromatografischen Trennung der Pyrolyseprodukte, der Alkyljodide nach Durchführung der Zeisel-Alkoxyl-Reaktion, der Methylester nach Behandlung mit Diazomethan oder, speziell bei Systox und analogen Verbindungen, der flüchtigen Thioäther nach der Hydrolyse mit Laugen oder Alkoholaten. Die Kopplung der Dünnschichtchromatografie mit der

Gaschromatografie ermöglicht die Trennung von Substanzgemischen, die nichtdestillierbare Bestandteile enthalten.
Beispiele für die Anwendung der gaschromatografischen Methode auf phosphororganische Giftstoffe sind die von Verweij und Mitarbeitern [236] durchgeführte Trennung von diastereoisomeren O-Alkylmethylfluorphosphonaten und verwandten Pyrophosphonsäureestern und die von Okonek [237] gaschromatografisch verfolgte direkte Umsetzung des Somans mit Antidoten. Der letztgenannte Autor verwendete eine Glassäule von 1,5 m Länge und 2 mm Durchmesser, die mit 5% SE-30 (Silikon) und 5% QF-1 (Fluoralkylsilikon) auf Chromosorb W-AW-DMCS (säuregewaschenes und mit Dimethylchlorsilan behandeltes Kieselgur) 100/120 mesh gefüllt war. Die Temperatur der Säule betrug 130 °C, die Anzeige des Somans erfolgte mit einem alkalithermionischen Detektor.

31.7.4.2. Sonstige Kampf- und Giftstoffe

Schwefelyperit und seine Hydrolyseprodukte wurden in einer 1,5 m langen Säule, die mit 3% Zyklohexandimethanolsuccinat auf Gas-Chrom Q (100/120 mesh) gefüllt war, bei einer Säulentemperatur von 120 °C getrennt. Die Anzeige erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor, wobei im Falle des Schwefelyperits eine lineare Beziehung zwischen der Probenmenge und der Peakfläche bis 50 µg Yperit festgestellt wurde [238].
Spezifischer ist die Anzeige des Schwefelyperits mit einem flammenfotometrischen Detektor, der mittels eines entsprechenden Filters die Intensität der Emissionsbande des Schwefels bei 394 nm mißt. Die gaschromatografische Trennung erfolgt mit 4% FFAP auf Chromosorb W AW-DMCS (60 bis 80 mesh) bei einer Säulentemperatur von 155 °C. Beim Eingeben von 1 µg Probenlösung liegt die Grenzkonzentration bei $2 \cdot 10^{-4}$ mg/ml, und die Eichkurve ist linear im Bereich von 1 bis 120 µg/ml [322].
Brombenzylzyanid (CA), 2-Chlorbenzylidenmalondinitril (CS) und Chlorazetophenon (CN) wurden auf 10% QF-1 auf Gas-Chrom Q (60/80 mesh) in einer 1,5 m langen Säule bei Temperaturen von 65 bis 200 °C getrennt. Mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor wurden Milligrammengen, mit dem Flammenionisationsdetektor Mikrogramm- und mit dem Elektroneneinfangdetektor Nanogrammengen angezeigt. Die mit dem Elektroneneinfangdetektor erreichbaren Grenzkonzentrationen bei der Untersuchung vergifteter Luft lagen bei 0,4 mg CA/m³, 0,02 mg CN/m³ und 0,01 mg CS/m³ [239].
Die Bestimmung des Phosgens in der Luft bis zu einer Grenzkonzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ mg/l kann durch gaschromatografische Trennung und die Anzeige mit dem Elektroneneinfangdetektor erfolgen [235].
Eine mit 0,25% SE-30 auf Mikroglasperlen gefüllte Glassäule von 1,80 m Länge ist für die Trennung von LSD geeignet. Die Temperatur der Säule soll 255 °C betragen; die Anzeige erfolgt mit einem Flammenionisationsdetektor [240].
Die gaschromatografische Trennung der chlorierten Phenoxyessigsäureherbizide ge-

lingt nach Behandlung der Extrakte mit Diazomethan, wobei die flüchtigen Methylester gebildet werden [312]. Die Extraktion dieser Herbizide erfolgt bei pH 2,0 durch Ausschütteln mit Benzol oder mit Chloroform, wobei 1 Liter der Wasserprobe nacheinander mit 80–50–30–30 ml Lösungsmittel behandelt wird. Die Ausbeute liegt bei Konzentrationen von 1 mg/l bei 35–80%, bei Konzentrationen über 5 mg/l bei 70 bis 100% [313]. Picloram wird aus Boden- und Pflanzenproben mit Kalilauge extrahiert, nach dem Ansäuern in Äthylazetat überführt und gleichfalls durch Behandlung mit Diazomethan in den unzersetzt flüchtigen Methylester umgewandelt. Dieser wird gaschromatografisch an 2,5% Neopentylglykoladipat auf silanisiertem Chromosorb W (80–100 mesh) mit Stickstoff als Trägergas bei 185 °C unter Verwendung eines Elektroneneinfangdetektors bestimmt [314]. Picloram kann aus Wasser- und Bodenproben nach dem Ansäuern mit Azeton extrahiert werden. 2 µl des Extraktes werden in einem der Trennsäule vorgeschalteten Pyrolyseteil bei 385 °C zu 4-Amino-2,3,5-trichlorpyridin dekarboxyliert. Die gaschromatografische Trennung der Reaktionsprodukte erfolgt bei 165 °C auf einer 105 cm langen Säule mit 3% SE-30 auf Chromosorb W (60–80 mesh) mit einer anschließenden 60 cm langen Säule mit 10% DC-200 auf GasChrom Q (60–80 mesh). Als Trägergas wird Stickstoff (110 ml/min) benutzt; die Anzeige erfolgt mit einem Elektroneneinfangdetektor. In Wasserproben können $5 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-1} mg/l, in Bodenproben $5 \cdot 10^{-2}$ bis 1 mg/kg erfaßt werden [315]. Die gaschromatografische Trennung des aus Pflanzen-, Boden- und Wasserproben extrahierten Bromacils erfolgt bei 200 °C mit 3% QF-1 Fluorsilikon und 2% DC-200 Silikon auf GasChrom Q (80–100 mesh). Als Trägergas wird Stickstoff (30 l/min) verwendet; die Anzeige erfolgt mit dem Elektroneneinfangdetektor [316].

Sehr elegant und quantitativ gelingt die Abtrennung und Anreicherung von 2,4-D und 2,4,5-T aus Wasser mit Hilfe eines mit dem Adsorberharz XAD-2 (Divinylstyrol-Polymer) gefüllten Rohres bei pH 2,0. Das Adsorptionsrohr hat die Abmessungen 10 · 60 mm; nach dem Durchlauf von 2 l Wasser wird im Stickstoffstrom getrocknet und anschließend werden die Herbizide mit 20 ml Azeton eluiert. Zur Veresterung wird 1 ml des Eluates mit 1 ml einer 14%igen Lösung von Bortrifluorid 5 min bei 80 °C behandelt. Nach der Zugabe von 5 ml Wasser wird der Ester mit 10 ml Zyklohexan ausgeschüttelt. 2 µl des Extraktes werden in den Gaschromatografen gespritzt. Die Trennung erfolgt auf einer 1-m-Glassäule mit 2% OV-225 auf Chromosorb W-HP (100–120 mesh) bei 190 °C. Als Trägergas dient Argon mit 5% Methan (50 ml/min); die Anzeige erfolgt mit einem Elektroneneinfangdetektor. Nach dieser Arbeitsweise sind noch 0,025 mg/l bestimmbar [304].

Monuron und Diuron werden in den Extrakten mit 20%iger Natronlauge zu den entsprechenden substituierten Anilinen verseift. Die Bestimmung erfolgt durch temperaturprogrammierte Gaschromatografie auf einer 100 · 0,6-cm-Säule mit 20% Apiezonfett L auf Chromosorb W (60–80 mesh). Die Starttemperatur beträgt 75 °C, die Steigerungsrate 8,8 °C/min. Trägergas ist Helium (50 ml/min). 4-Chloranilin tritt bei 180 °C, 3,4-Dichloranilin bei 212 °C aus der Säule aus. Die Anzeige erfolgt mit einem Flammenionisationsdetektor [321].

31.8. Elektrochemische Methoden

Von besonderem Interesse sind die polarografischen Methoden, mit denen empfindliche Bestimmungen und kinetische Untersuchungen möglich sind und die sich zur Kombination mit einer Trennmethode, wie der Säulen- oder Gaschromatografie, eignen. Weitere elektrochemische Methoden, wie die potentiometrischen Titrationen, werden jeweils bei der Beschreibung der chemischen, biochemischen oder elementaranalytischen Untersuchung der Kampfstoffe angeführt.

31.8.1. Polarografische Methoden

Da im allgemeinen nur solche Ionen oder Moleküle der polarografischen Bestimmung zugänglich sind, die sich an einer Elektrode unter Elektronenaufnahme oder -abgabe reduzieren oder oxydieren lassen, sind der Anwendung dieses elektrochemischen Verfahrens auf organische Verbindungen Grenzen gesetzt. Einige Kampfstoffe sind jedoch der polarografischen Bestimmung zugänglich.

Schwefelyperit ist gegenüber der Quecksilbertropfelektrode polarografisch inaktiv, wird aber bei einem Potential von +0,9 V gegenüber der gesättigten Kalomelelektrode, an der rotierenden Platinelektrode, mit der in diesem Spannungsbereich gearbeitet werden muß, oxydiert und kann aus der Stufenhöhe quantitativ bestimmt werden. Bei Untersuchungen über die katalytischen Wellen, unter denen man die katalytische Verschiebung der Wasserstoffabscheidung nach einem niedrigeren Potential durch polarografisch sonst inaktive organische Stoffe versteht, stellt BRDIČKA fest, daß Schwefelyperit in Gegenwart von ammoniakalischer Kobaltchloridlösung diesen Effekt gleichfalls zeigt. Diese beobachtete katalytische Wirkung wird nicht dem Schwefelyperit selbst, sondern einem Reaktionsprodukt mit Ammoniak zugeschrieben. Von den möglichen Verbindungen wurde unter anderem β-Aminomethylmerkaptan polarografisch untersucht und als katalytisch wirksam befunden [207]. Die quantitative Bestimmung von Schwefelyperit ist durch Ausmessung der auf die Kobaltstufe folgenden katalytischen Welle möglich.

Die Stickstoffyperite sind polarografisch inaktiv, jedoch ist der quarternäre Stickstoff in den bei der Hydrolyse durch Zyklisierung intermediär gebildeten Äthylenimoniumionen polarografisch reduzierbar, wobei folgender Mechanismus postuliert wurde [208]:

(31.1)

Die polarografische Methode ist daher zur kinetischen Untersuchung der Umwandlung der Stickstoffyperite in Äthylenimoniumverbindungen gut geeignet.

Der Nachweis und die Bestimmung arsenhaltiger Kampfstoffe, wie Diphenylchlor- und -zyanarsin, Adamsit und x-Lewisit, sind sowohl mit der klassischen Polarografie mit der Quecksilberelektrode als auch mit der oszillografischen Polarografie möglich [209]; bei letzterer können diese Kampfstoffe durch die unterschiedliche Lage der Einschnitte auf den beiden Strängen des Oszillogramms qualitativ unterschieden werden. Die Anwendung der klassischen Polarografie auf die Bestimmung von phosphororganischen Verbindungen, ist, abgesehen von

indirekten Methoden, auf jene beschränkt, die reduzierbare funktionelle Gruppen enthalten, wie Paraoxon und Parathion, oder bei der hydrolytischen Spaltung polarografisch aktive Produkte ergeben. Zu den letzteren gehören Malathion, bei dem die Fumarsäure gemessen wird, und Systox und Tinox, die durch Messung der katalytischen Wasserstoffwellen, die durch die hydrolytisch gebildeten Thiolgruppen bewirkt werden, bestimmt werden können. Einen wesentlichen Fortschritt brachte die oszillografische Polarografie, mit der auch die bei der klassischen Polarografie inaktiven Phosphororganyle erfaßt und mit hoher Empfindlichkeit bestimmt werden können.

Kontrollfragen

1. Wie läßt sich eine unbekannte Substanz mit Hilfe der Schmelzpunktbestimmung identifizieren?
2. Welche Bedeutung hat der Brechungsindex für die Charakterisierung organischer Verbindungen?
3. Wie kann die Infrarotspektroskopie für den Nachweis und die Bestimmung phosphororganischer Kampfstoffe genutzt werden?
4. Welche chromatografischen Verfahren eignen sich besonders für die Kampfstoffanalytik? Vergleichen Sie die Verfahren miteinander!
5. Definieren Sie den R_F-Wert, und erläutern Sie seine Bedeutung!
6. Wie werden biochemische Methoden für den Nachweis der phosphororganischen Kampfstoffe chromatografisch angewendet?
7. Vergleichen Sie die Gaschromatografie hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile mit den anderen chromatografischen Methoden!

32. Analyse der Kampfstoffe unter feldmäßigen Bedingungen

32.1.	Subjektive Wahrnehmung	483
32.2.	Einfache Aufklärungsmittel	485
32.2.1.	Spürpulver	485
32.2.2.	Nachweisstifte	487
32.2.3.	Nachweispapiere	489
32.2.3.1.	Unspezifische Nachweispapiere	490
32.2.3.2.	Nachweispapiere für Phosgen	490
32.2.3.3.	Nachweispapiere für Zyanwasserstoff	492
32.2.3.4.	Nachweispapiere für Chlorpikrin	493
32.2.3.5.	Nachweispapiere für Schwefelyperit	493
32.2.3.6.	Nachweispapiere für Halogenalkylamine (Stickstoffyperite)	494
32.2.3.7.	Nachweispapier für phosphororganische Kampfstoffe in Wasser	495
32.2.3.8.	Nachweispapier für phosphororganische Kampfstoffe in der Luft	495
32.2.3.9.	Nachweispapier für Äthyldichlorarsin	495
32.2.3.10.	Nachweispapier für Kohlenmonoxid	495
32.2.4.	Indikatorröhrchen	495
32.3.	Automatische Geräte	507
32.3.1.	Geräte nach dem chemischen Prinzip	510
32.3.2.	Geräte nach dem physikalisch-chemischen Prinzip	513
32.3.3.	Geräte nach dem physikalischen Prinzip	515
32.3.4.	Geräte nach dem biochemischen Prinzip	521
32.3.5.	Geräte nach dem biophysikalischen Prinzip	524
32.4.	Nachweissätze und tragbare Feldlaboratorien	526
32.5.	Fahrbare Feldlaboratorien	528
32.6.	Probennahme	530
32.6.1.	Bodenproben	531
32.6.2.	Wasserproben	532
32.6.3.	Probennahme bei militärischer Technik, Bekleidung und Ausrüstung	533
32.6.4.	Lebens- und Futtermittelproben	534
32.6.5.	Luftproben	535
32.6.5.1.	Adsorption	535
32.6.5.2.	Absorption	537

32.6.5.3. Filtration 538
32.6.6. Kennzeichnung der Proben 539
32.6.7. Geräte zur Probenentnahme 540
32.7. Vorbereitung der Proben 541
32.8. Systematik des qualitativen Nachweises von chemischen Kampfstoffen im Feldlabor 545
32.8.1. Der systematische Nachweis chemischer Kampfstoffe durch dünnschichtchromatografische Trennung und Identifizierung 547
32.8.2. Die Identifizierung der Kampfstoffe durch systematische Anwendung der speziellen Nachweise 548
32.9. Spezielle Probleme der Feldanalyse von Kampfstoffen 552
32.9.1. Analyse von Kampfstoffgemischen 552
32.9.2. Analyse von verdickten Kampfstoffen 552
32.9.3. Untersuchung von Lebensmittelproben 557
32.9.4. Untersuchung von Wasserproben 557
32.9.5. Kontrolle der Entgiftung 558
Kontrollfragen 561

32. Analyse der Kampfstoffe unter feldmäßigen Bedingungen

32.1. Subjektive Wahrnehmung

Auch im modernen Krieg kommt der subjektiven Wahrnehmung der verschiedenen Erscheinungsformen des Einsatzes chemischer Kampfstoffe noch eine gewisse Bedeutung für die Aufklärung zu. Die mit objektiven Methoden erhaltenen Aufklärungsergebnisse können durch die subjektiven Wahrnehmungen ergänzt werden. Solche sind:

a) Reizwirkung auf Atemwege, Augen und Haut;
b) Geruch;
c) dunkle Streifen und Wolken hinter tief und langsam fliegenden Flugzeugen und auffällige Rauch- und Nebelschwaden an Detonationsstellen in Verbindung mit einem dumpfen Detonationsgeräusch der eingesetzten Munition;
d) Vergiftungssymptome an Tieren (Vögel, Wildtiere, Nagetiere, Insekten, Haustiere);
e) vom Normalbild abweichende Veränderungen der Vegetation (Farbveränderungen, Welken);
f) dunkle, ölige Tropfen, Flecke und Spritzer oder rauhreifähnlicher Belag auf dem Erdboden, in Explosionstrichtern und deren Umgebung, auf den Oberflächen von Kampftechnik und der Oberseite von Blättern;
g) Fund von Munitionssplittern oder Blindgängern, an denen Farbkennzeichen Hinweise auf den Einsatz bestimmter chemischer Kampfstoffe geben.

Während der Zeit des ersten und auch noch des zweiten Weltkriegs wurde der Ausbildung des Riechvermögens der Gasspürer besondere Aufmerksamkeit gewidmet [241, 242]. Durch eine Vorauswahl, zum Beispiel durch Riechen an Essigsäure (0,1-; 0,2- und 0,5normal) oder Ammoniaklösung (0,1-; 0,15-; 0,2- und 0,5normal) wurde der Personenkreis mit empfindlichem Riechvermögen ermittelt. Durch ein spezielles Schulungsprogramm, unter anderem mit sogenannten Riechsätzen, wurde das Riechvermögen im Hinblick auf Unterscheidungsvermögen, Geruchsgedächtnis, Trennungsvermögen und Ortungsvermögen entwickelt.
Bedingt durch die hohe Inhalationstoxizität der phosphororganischen und Toxinkampfstoffe hat heute die Riechausbildung keine Bedeutung. Es ist nicht möglich, Kampfstoffe wie Soman, Sarin oder die V-Gase geruchlich in Konzentrationen wahrzunehmen, die selbst bei kürzester Einatmungszeit untoxisch sind.
Das Auftreten erster Vergiftungserscheinungen, wie Miosis und Brustbeklemmung, ist

Tabelle 32.1 Wahrnehmung der Kampfstoffe durch den Geruchssinn in Gegenüberstellung zu toxisch wirksamen Konzentrationen (nach Literaturangaben zusammengestellt)

Kampfstoff	Charakterisierung des Geruchs	Wahrnehmbarkeitsgrenze durch Geruch $mg \cdot m^{-3}$	Schwellenkonzentration $mg \cdot m^{-3}$	ICt_{50} $mg \cdot min \cdot m^{-3}$	LCt_{50} $mg \cdot min \cdot m^{-3}$
Adamsit	geruchlos	–	0,1	10–20	15000
Blausäure	nach Bittermandel	1	20	2000	5000
Brombenzylzyanid	aromatisch, Bittermandel	0,1	0,15	80	3500
BZ	geruchlos	–	–	110	200000
Chlorazetophenon	nach Apfelblüte	0,2	0,3	80	11000
Chlorzyan	scharf prickelnd	2,5	2,5	7000	11000
CS	wie Pfeffer	–	0,05	20	61000
Lewisit	nach Geranien	14	0,8	300	1300
Phosgen	süßlich, nach fauligem Heu	4	5	1600	3200
Sarin	schwach fruchtartig	5	0,5	55	100
Schwefelyperit	nach Senf oder Knoblauch	1,3	1,2	150	1500
Soman	kampferartig	–	0,1	25	50
Stickstoffyperit	muffiger Fischgeruch	–	0,7	200	1500
Tabun	schwach fruchtartig	9	5	100	400
VX	geruchlos	–	0,01	5	35–45

bei diesen Kampfstoffen die erste sinnliche wahrnehmbare Warnung. Aus diesem Grunde wird man sich ausschließlich objektiver Analysenmethoden bedienen, die der Zunahme der Toxizität der Kampfstoffe angepaßt wurden. Es soll trotzdem nicht unerwähnt bleiben, daß das Leistungsvermögen des menschlichen Geruchssinns bei der Wahrnehmung einiger chemischer Verbindungen enorm hoch ist. So kann zum Beispiel Merkaptan noch in einer Konzentration von 0,000 044 mg/m³ geruchlich wahrgenommen werden. Tabelle 32.1 zeigt, daß auch bei einigen Kampfstoffen der Empfindlichkeitsbereich analytischer Methoden erreicht wird.
Über die Ausnutzung des hochentwickelten Riechvermögens einiger Tiere zur Warnung vor Kampfstoffen finden wir Angaben im Kapitel 30.

32.2. Einfache Aufklärungsmittel

Im folgenden werden einfach zu handhabende Nachweismittel für die schnelle feldmäßige Anzeige von seßhaften Kampfstoffen auf Oberflächen und von Kampfstoffdämpfen in der Luft behandelt. Diese Mittel, oft unter dem Begriff Massennachweismittel angeführt, finden in Armeen und Zivilverteidigungskräften vieler Länder weitgehende Anwendung.

32.2.1. Spürpulver

Die Markierung von mit seßhaften Kampfstoffen vergifteten gegenüber unvergifteten Geländeabschnitten zum Zweck der Entgiftung, Umgehung oder Überwindung kann mit sogenannten Spürpulvern vorgenommen werden. Diese bestehen allgemein aus einer Pulvergrundlage oder einem Füll- oder Trägerstoff und einem in geringem Anteil zugesetzten Reagens. Nach der Art des Reagens kann man zwei Typen von Spürpulvern unterscheiden.
Beim ersten Typ ist ein Farbstoff oder Farbstoffgemisch in so bemessenem Anteil zugesetzt, daß die Pulvergrundlage nicht oder nur sehr schwach angefärbt wird.
Um die hauptsächliche Störungsquelle auszuschließen, werden in Wasser unlösliche, in den nachzuweisenden Kampfstoffen jedoch gut lösliche Farbstoffe ausgewählt. Wird ein solches Pulver auf einen auf irgendeiner Oberfläche befindlichen Kampfstofftropfen aufgestreut, so geht der Farbstoff in Lösung. Die damit verbundene starke Anfärbung bildet einen gut sichtbaren Kontrast zur ursprünglichen Farbe des Pulvers oder der Oberfläche. Es ist verständlich, daß die Spezifität der Anzeige dieses Spürpulvertyps nur gering ist, da auch Spritzer von Treibstoffen oder in der Entgiftungspraxis verwendete Lösungsmittel die Anfärbung bewirken können. Man wird dieses Spürpulver also im wesentlichen dort einsetzen, wo eine Kampfstoffanwendung durch den Gegner und die Art des Kampfstoffs bereits auf andere Weise festgestellt wurde,

aber das Spürpulver das einfachste und billigste Mittel zur Erkennung der Abgrenzungen der vergifteten Oberfläche darstellt.
Als Beispiele für die Zusammensetzung dieser Spürpulver seien folgende Rezepturen angeführt:

Spürpulver 1 [243]:
950 g Quarzmehl
5 g Hansagelb GR (als Aufheller zugesetzt)
30 g Permanentrot R
10 g Sudanrot 3 R
Schwefelyperit wird mit blutroter Farbe angezeigt.

Spürpulver 2:
1000 g feindisperses Kieselsäuregel
10 g Wofanolechtschwarz
0,5 g Sudangelb
Schwefelyperit und phosphororganische Kampfstoffe vom Typ Sarin werden mit dunkelgrüner Farbe angezeigt.

Spürpulver 3 [244]:
1 g Sudanrot
1000 g Kreidepulver
3000 g Seesand
Schwefelyperit wird mit tiefroter Farbe angezeigt. Wird auf den so angefärbten Tropfen ein Gemisch von
1 Teil Eisen (III)-chlorid und
7 Teilen Kreidepulver
aufgestreut, ändert sich bei Schwefelyperit und Brombenzylzyanid die Farbe nach Grün. Tropfen von Kohlenwasserstoffen, Ölen und Chlorpikrin werden rostfarben, nach längerer Zeit grün gefärbt.

Spürpulver 4 [245]:
100 g Talkum und
3 g Mineralöl werden 30 min in einer Kugelmühle vermahlen und danach mit
5 g Rosanilin vermischt.
Durch den Mineralölzusatz wird das Pulver wasserabweisend. Schwefelyperit wird mit tiefroter Farbe angezeigt.

Weitere verwendbare Farbstoffe sind Azetatrot, Kristallviolettbase, Ceriseblau, Ceresinviolett, Ceresinviolettbase und andere; als Aufheller kann Chromgelb zugemischt werden.
Als Pulvergrundlagen sind noch Talkum, feiner Seesand, Erdalkalikarbonate, Bariumsulfat anwendbar.

Den zweiten Typ stellen die sogenannten reaktiven Spürpulver dar. Hier führt eine chemische Reaktion der dem Trägerstoff zugesetzten Chemikalien mit dem Kampf-

stoff zu einem farbigen Reaktionsprodukt. Durch Verwendung entsprechender Reagenzien kann die Anzeige solcher Spürpulver für einen bestimmten Kampfstoff spezifisch sein. Im einfachsten Fall werden pH-Indikatoren zur Anzeige von sauer reagierenden oder bei Hydrolyse Säuren abspaltenden Kampfstoffen benutzt. Ein Beispiel für diesen Typ der Spürpulver ist folgende Rezeptur:

Spürpulver 5 [246]:
88,5% Quarzmehl (pH 7,1 bis 7,5)
5 % Kieselgur (pH 7,5 bis 8,0)
5 % Natriumbikarbonat
0,5% Methylorange
0,6% Methylrot

Schwefel- und Stickstoffyperit, Lewisit und phosphororganische Kampfstoffe vom Typ Sarin werden mit roter Farbe nachgewiesen.

Die Herstellung der Spürpulver erfolgt meist durch Vermahlen der Bestandteile in einer Kugelmühle, die Anwendung mittels Streudosen. Die Spürpulver sind das am bequemsten zu handhabende Nachweismittel für seßhafte Kampfstoffe im Gelände, insbesondere bei tiefen Temperaturen, wo der Dampfdruck der Kampfstoffe so weit herabgesetzt ist, daß eine mit den Indikatorröhrchen feststellbare Konzentration in der Luft nicht erreicht wird. Die Kampfstofftropfen, die auf den verschiedenartig gefärbten Oberflächen oftmals nur sehr schwer zu erkennen und damit dem Nachweis mit Nachweispapieren erst nach zeitraubender Suche zugänglich sind, können durch das Bestreuen einer größeren Fläche mit dem Spürpulver auf einfache Weise erkannt werden. Nachteilig ist die unspezifische Anzeige der bisher bekannten Spürpulverrezepturen, auch sind sie nicht anwendbar, wenn der Kampfstoff in Aerosolform eingesetzt wurde.

32.2.2. Nachweisstifte

Mit einem Nachweisreagens imprägnierter Füllstoff kann zu Stiften gepreßt werden. Mit diesen Stiften können dann auf den verschiedensten Oberflächen, wie Stein, Metall, Holz, Papier, Striche markiert werden, die sich bei Anwesenheit von Kampfstoffdämpfen verfärben. Die Stifte sind, mit einer entsprechenden Schutzhülse versehen, längere Zeit haltbar.
Nachstehend werden einige Rezepturen für solche Nachweisstifte beschrieben:

Nachweisstift für Blausäure und Halogenzyanide [247]
10% 4-Benzylpyridin
4% Barbitursäure
86% Bariumsulfat

werden bis zum völligen Aufsaugen des 4-Benzylpyridins gründlich vermischt und die erhaltene Mischung zu Stiften gepreßt. Die weißen Markierungen dieses Stiftes verfärben sich bei Anwesenheit von Chlor- oder Bromzyan in der Luft anfangs rot, später blau. Dieser Stift ist, bei Raumtemperatur gelagert, etwa drei Jahre haltbar.

Zum Nachweis von Blausäure ist ein zweiter Stift notwendig, zu dessen Herstellung
14% Chloramin-T
86% Bariumsulfat

vermischt und zu Stiften gepreßt werden. Auf den ebenfalls weißen Markierungen dieses Stiftes werden dann die Markierungen des Halogenzyanstiftes aufgebracht. Die Stifte zeigen eine Konzentration von 0,001 mg Chlorzyan je Liter und 0,005 mg Blausäure je Liter nach 1 min an.

Nachweisstift für Phosgen [247]
2% 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin
5% N-Phenylbenzylamin
5% Natriumkarbonat
88% Bariumsulfat, neutral, amorph

Das 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin und das N-Phenylbenzylamin werden in Benzol gelöst. Die Lösung wird mit dem Bariumsulfat vermischt. Die benötigte Benzolmenge liegt bei 60 bis 80 ml bei 100 g Mischung und wird so bemessen, daß die Lösung vollständig vom Bariumsulfat aufgesaugt und dieses durchweg befeuchtet ist. Das Benzol wird abgedampft oder, besser noch, im Vakuum abdestilliert. Danach wird die Mischung sorgfältig mit einer wäßrigen Lösung des Natriumkarbonats verrieben. Die benötigte Wassermenge wird in einem Vorversuch ermittelt, in dem man zu 1 g Mischung aus einer Meßpipette, solange es aufgesaugt wird, Wasser zugibt. In der für den Rest der Mischung berechneten Menge Wasser wird das Natriumkarbonat gelöst. Vor dem Pressen wird das Wasser durch Trocknen im Vakuum entfernt.
Phosgendämpfe färben die hellgrauen Markierungen dieses Stiftes bei einer Konzentration von 0,00003 mg/l nach 1 min rot. Höhere Konzentrationen an Salzsäuredämpfen stören den Nachweis. Die Stifte sind etwa 1 Jahr haltbar.

Ein Nachweisstift für Phosgendämpfe mit um die Hälfte geringerer Empfindlichkeit läßt sich herstellen, wenn
1 g 2-Amino-Michler-Keton
0,5 g Michler-Keton
5 g N-Phenyl-1-Naphthylamin
in 80 ml Azeton gelöst und in die Lösung 24 h Schultafelkreidestifte gelegt werden.

Nachweisstift für Lewisit [247]
5% Thio-Michler-Keton
95% Bariumsulfat

Thio-Michler-Keton wird in Benzol gelöst und die Lösung mit dem Bariumsulfat verrührt. Man läßt erst an der Luft, dann im Vakuum das Benzol verdunsten und preßt das Gemisch zu Stiften.
Bei Berührung mit flüssigem Lewisit oder Anwesenheit höherer Dampfkonzentrationen dieses Kampfstoffs färbt sich die hellbraune Markierung dieses Stiftes intensiv grünblau. Mit Äthyldichlorarsin wird die gleiche Färbung erhalten, während bei Phosgen ein Farbumschlag nach Purpur erfolgt.

Nachweisstift für phosphororganische Kampfstoffe [248]
80% 4,4'-Bis-(diäthylamin)-benzophenonoxim
10% Natriumzyanid
10% Bariumsulfat

Die Mischung wird zu Stiften gepreßt. Die Markierungen dieses Stiftes verfärben sich bei Anwesenheit von Tabun- und Sarindämpfen in Konzentrationen von weniger als 1 μg/l nach 1 min orange bis rot.

Nachweisstift für phosphororganische Kampfstoffe [249]
Ein Nachweisstift, der sehr empfindlich die nervenschädigenden Kampfstoffe DFP, Tabun, Sarin und Soman und, mit geringer Empfindlichkeit, Paraoxon und Parathion anzeigt, besteht aus einem Natriumsalz des Diisonitrosoazetons. Dieses Salz wird dargestellt durch Reaktion von 5 Äquivalenten Natriumäthylat mit 1 mol Diisonitrosoazeton in Äthanol. Das Salz wird zu einem Stift gepreßt, dessen Markierungen bei Anwesenheit von Dämpfen der genannten Verbindungen eine rotviolette Farbe annehmen.

32.2.3. Nachweispapiere

Nachweispapiere der verschiedensten Art haben neben dem Vorteil der einfachen Handhabung noch den der leichten Herstellung. Die Anfertigung geringer Quantitäten ist auch im Labor ohne besondere apparative Vorbereitungen möglich. Als Papiergrundlage kann gegebenenfalls jedes Filter- oder Fließpapier Verwendung finden. Da bestimmte Qualitätsmerkmale des Papiers wie Festigkeit, Saugfähigkeit, Gehalt an Schwermetallspuren, Alkalien und Erdalkalien die Eigenschaften des Nachweispapiers jedoch stark beeinflussen, empfiehlt sich die Verwendung spezieller Reagenzpapiere, zum Beispiel der Spezialreagenzpapiere des VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag im Erzgebirge oder der hochgereinigten Chromatografiepapiere. Wir können bei den Nachweispapieren drei Arten unterscheiden:

a) Papiere zum Nachweis von Kampfstofftropfen auf Oberflächen
   Mit diesen Papieren werden im Gelände, auf Oberflächen usw. verdächtige Tropfen aufgetupft, oder es wird im Labor die zu untersuchende Kampfstoffprobe aufgetropft.
b) Papiere zum Nachweis von Kampfstoffdämpfen oder giftigen Gasen in der Luft
   Für die Handhabung dieser Papiere gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten:
   - Die Papiere werden in der vergifteten Atmosphäre geschwenkt oder an geeigneter Stelle ausgelegt oder befestigt und dann kontrolliert.
   - Eine Erhöhung der Schnelligkeit der Anzeige und der Empfindlichkeit wird erreicht, wenn die Papiere in eine Halterung (Bild 32.1) eingespannt und die Luft mit Hilfe einer Pumpe des Kampfstoffanzeigers, eines Gummiballs oder zur Not mit einer Fahrradpumpe hindurchgesaugt wird.
c) Papiere zum Nachweis von in Wasser gelösten Kampfstoffen

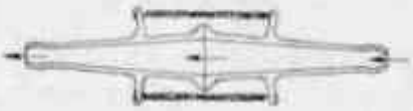


Bild 32.1 Halterung für Nachweispapiere

Einige der im folgenden beschriebenen Nachweispapiere sind für den Nachweis von Kampfstoffen in mehreren Medien geeignet. Eine Abschätzung der in der Luft enthaltenen Konzentration des Kampfstoffs ist oft aus der Farbe möglich, die das Nachweispapier nach einer bestimmten Einwirkungszeit annimmt, oder auch aus der Zeit, die bis zum Erreichen einer bestimmten Farbe vergeht. Voraussetzung für eine gewisse Genauigkeit ist allerdings, daß das einwirkende Luftvolumen durch Verwendung einer Luftpumpe festgelegt wird. Großen Einfluß auf die Empfindlichkeit des Nachweises und die Genauigkeit solcher quantitativer Bestimmungen hat neben der Qualität der Papiere die Luftfeuchtigkeit.

32.2.3.1. Unspezifische Nachweispapiere

Die Anzeige solcher für den Nachweis von Kampfstofftropfen geeigneten Papieren beruht wie bei einigen Spürpulvern auf der Farbvertiefung durch das In-Lösung-Gehen eines Farbstoffs. Ein Nachweispapier für Schwefelyperit wird hergestellt, indem 10 g Sudanrot mit 1 l Wasser etwa 30 min in einer Kugelmühle gemahlen werden und mit der erhaltenen Suspension Filtrierpapier getränkt wird. Tropfen von Schwefelyperit und einigen anderen Kampfstoffen geben auf dem Papier kräftig rote Flecke.
Ein imprägnierter Fließkarton [265] läßt sich herstellen, wenn 10 g Zellstoff in etwa 200 ml Wasser aufgeschlämmt und dazu 10 ml einer Aufschlämmung von 0,5 g Sudanrot B in 1 l Wasser gegeben werden. Nach dem Absaugen über einen Büchner-Trichter und Trocknen erhält man eine schwach rosa gefärbte Kartonscheibe, auf der Kampfstofftropfen intensiv rote Flecke oder Ringe geben. Der Karton wird wasserabstoßend, wenn er nach dem Trocknen mit einer Lösung von 10 g Aluminiumsulfat und 10 g Bleiazetat in 100 ml Wasser getränkt und erneut getrocknet wird.

Aus der Vielzahl organischer Farbstoffe können diejenigen ermittelt werden, die sich jeweils speziell in einem der flüssigen Kampfstoffe lösen. Wird eine geeignete Auswahl solcher Farbstoffe nach der vorstehend beschriebenen oder einer ähnlichen Technologie in ein Fließpapier oder ein Faservlies eingearbeitet, so können Nachweismittel für Tropfen flüssiger Kampfstoffe erhalten werden, welche die einzelnen Kampfstoffe mit unterschiedlicher Farbreaktion anzeigen. Störungen durch Spritzer von Treibstoffen oder Lösungsmitteln, welche die Farbstoffe gleichfalls lösen, sind kaum zu vermeiden. Die Störung durch Wasser kann durch Hydrophobierung der Papiere verhindert werden.

32.2.3.2. Nachweispapiere für Phosgen

a) [250]
5 g Diphenylamin und
5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd
werden in 100 ml Äthanol oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Mit der Lösung wird Papier getränkt und, vor Licht geschützt, getrocknet. Phosgen bewirkt je nach der

vorhandenen Konzentration eine gelbe bis orangebraune Färbung des Papiers. Die Empfindlichkeit des Nachweises beträgt 0,003 mg/l. Salzsäuredämpfe und Salzsäure abspaltende Verbindungen bewirken gleichartige Färbungen, während Chlor das Papier gelbgrün färbt. Bei lichtgeschützter Aufbewahrung in einem verschlossenen Behälter ist das Papier längere Zeit haltbar.

Ein ähnliches Nachweispapier wird hergestellt [268], wenn Papier mit einer Mischung aus gleichen Teilen gesättigter Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd und 25%iger Lösung von Dimethylanilin in 95%igem Äthanol getränkt wird. Das frisch hergestellte Papier zeigt Phosgen bis zu einer Grenzkonzentration von 0,01 mg/l durch eine Blaufärbung an.

b) [251]

1,68 g N-Äthyl-N-2-hydroxyäthylanilin
0,75 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und
2,5 ml Diäthylphthalat
werden in 25 ml Äthylalkohol gelöst. Mit der Lösung wird Papier getränkt und getrocknet. Bei Anwesenheit von Phosgen wird das weiße Papier hellblau bis blau verfärbt. Das Papier ist gegen Mineralsäuredämpfe wenig empfindlich und zeigt bis zu 0,001 mg Phosgen je Liter an.

c) [252]

Lösung I: 0,1 g 1,3,6-Nitrosodimethylaminophenol werden in 50 ml heißem Xylol gelöst.

Lösung II: 0,25 g m-Diäthylaminophenol werden in 50 ml Xylol gelöst.

Vor dem Gebrauch werden 5 ml der Lösung I mit 2 ml der Lösung II gemischt. Mit dieser etwa 3 bis 4 Tage haltbaren Mischung wird Papier getränkt und getrocknet. Das Papier ist vor der Verwendung mit 50%igem Äthanol anzufeuchten und zeigt Phosgendämpfe bis zu einer Konzentration von 0,0008 mg/l innerhalb 3 min durch Grünfärbung an. Über Störungen durch andere Gase und Dämpfe ist nichts bekannt.

d) [254]

2 g 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin und 4 g N-Benzylanilin
werden in 100 ml Benzol gelöst. Mit dieser Lösung wird Papier getränkt und getrocknet. Phosgen wird noch in einer Konzentration von 0,001 mg/l durch eine rote Färbung des Papiers angezeigt. Gleichartige Färbungen werden durch Chlor und Dämpfe von Azetylchlorid und Benzoylchlorid bewirkt. Bei Anwendung einer Einspannvorrichtung (vgl. Bild 32.1) läßt sich die Störung durch Chlor durch Vorschalten eines mit einer Lösung von 10% Natriumthiosulfat und 4% Natriumjodid getränkten Papiers beseitigen. Bei Aufbewahrung in gut verschlossenen Gefäßen ist das Papier einige Monate haltbar.

32.2.3.3. Nachweispapiere für Zyanwasserstoff

a) Benzidin-Kupferazetat-Papier [255]

Lösung I: 2,86 g Kupferazetat werden in 1 l Wasser gelöst.

Lösung II: 475 ml einer gesättigten Benzidinazetatlösung werden mit 525 ml Wasser vermischt.

Es wird eine Mischung aus gleichen Teilen beider Lösungen hergestellt und damit Papier getränkt. Das noch feuchte Papier zeigt Blausäure in einer Konzentration von 0,001 mg/l Luft innerhalb 1 min durch eine blaue Färbung an. Es besteht keine Vergiftungsgefahr, wenn das Papier nach 7 min noch keine Blaufärbung aufweist. Der Nachweis wird durch Chlor, Brom, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid und Salzsäuredämpfe gestört. Das Papier läßt sich auch herstellen, wenn das Papier mit einer Mischung aus gleichen Teilen einer gesättigten wäßrigen Lösung von Benzidinazetat und einer Lösung von 0,3% Kupferazetat in Wasser getränkt wird. Die getränkten Papiere sind nur kurze Zeit haltbar und färben sich braun. Das Gemisch der beiden Lösungen kann, im Dunkeln aufbewahrt, etwa 2 Wochen verwendet werden.

Die Verwendung von o-Tolidinazetat bringt den Vorteil etwas höherer Empfindlichkeit und Stabilität des Papiers sowie längerer Beständigkeit der Nachweisfärbung.

b) Ein für Indikatorröhrchen vorgeschlagenes Reagenssystem kann für ein Nachweispapier modifiziert werden [256]:

Lösung I: 0,3 g Kupferazetat werden in 100 ml Wasser gelöst.

Lösung II: 0,5 g Tetramethyldiaminodiphenylmethan (Methanbase) werden in 100 ml Azeton gelöst.

Das Papier wird in Lösung I getaucht und nach dem Trocknen an der Luft mit Lösung II getränkt und getrocknet. Blausäure wird durch eine ziemlich beständige Blaufärbung angezeigt. Die Grenzkonzentration beträgt 0,001 mg/l Luft. Wird das Papier in einem geschlossenen Gefäß und vor Licht geschützt aufbewahrt, kann es etwa 8 Wochen verwendet werden. Danach färbt es sich allmählich blau.

c) Lösung I: 10%ige wäßrige Kaliumkarbonatlösung.

Lösung II: 5%ige Lösung von p-Nitrobenzaldehyd in Diazetonalkohol.

Das Papier wird mit Lösung I getränkt und getrocknet. Unmittelbar vor der Prüfung wird das Papier mit der Lösung II getränkt. Zyanwasserstoff wird durch eine purpurrote Färbung bis zu einer Grenzkonzentration von 0,01 mg/l angezeigt [281].

d) [257] Lösung I: 1,25 g Quecksilber(II)-chlorid werden in 250 ml Wasser gelöst.

Lösung II: 4 g Methylorange werden in 250 ml Wasser gelöst.

100 ml der Lösung I werden mit 50 ml der Lösung II und 10 ml Glyzerin kurz vor Gebrauch gemischt. Mit dieser Mischung wird Papier getränkt und in einer von Säuredämpfen freien Atmosphäre getrocknet. Bei Anwesenheit von Blausäure in der Luft färbt sich das Papier rot. Es können noch 0,01 mg/l nachgewiesen werden. Eine gleichfalls rote Färbung geben Säuredämpfe. Das Papier muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden und ist etwa 2 Tage haltbar.

e) [258]

Lösung I: 0,05 g Kongorot werden in 100 ml Wasser gelöst.

Lösung II: 5 g Silbernitrat werden in 100 ml Wasser gelöst.

Das Papier wird 1 min in die Lösung I getaucht und an der Luft getrocknet. Danach wird es mit Lösung II getränkt und vor Licht geschützt getrocknet. Das Papier muß sofort verwendet werden und verfärbt sich bei Anwesenheit von Blausäure in der Luft von Rot nach Blau. Die Grenzkonzentration ist 0,01 mg/l.

f) Berliner-Blau-Reaktion [259, 260]

5 g Eisen(II)-sulfat werden in 50 ml Wasser gelöst. In die filtrierte Lösung wird 5 min Papier getaucht. Danach wird es getrocknet und 15 s in 20%ige karbonatfreie Natronlauge getaucht. Das Papier wird sorgfältig getrocknet und kann bei kühler und dunkler Aufbewahrung in einem Vakuumexsikkator einige Wochen verwendet werden. Nach dem Durchsaugen der blausäurehaltigen Luft wird das Papier in 1 : 4 verdünnte Salzsäure oder in 30%ige Schwefelsäure getaucht. Nach dem Auflösen des Eisen(II)-hydroxids wird nach 30 bis 60 min eine blaugrüne Färbung sichtbar. Die Grenzkonzentration liegt unter 0,01 mg/l. Der Nachweis ist spezifisch.

32.2.3.4. Nachweispapiere für Chlorpikrin

Das Papier wird mit einer Lösung von 10 g Dimethylanilin in 90 ml Benzol getränkt [262]. Das trockene Papier zeigt mit dem Geruchssinn wahrnehmbare Konzentrationen von Chlorpikrin in der Luft mit gelber bis brauner Färbung an. Die durch geringe Chlorpikrinkonzentrationen bewirkte Färbung verschwindet schnell, wenn das Papier in eine chlorpikrinfreie Atmosphäre gebracht wird. Einen gelben Fleck geben Chlorpikrintropfen auf einem Papier, das mit einer Lösung von 5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 95 ml Äthanol getränkt und dann getrocknet wurde [253].

Ein sehr empfindliches Nachweispapier [268] beruht auf der Umsetzung mit Natriumzyanid zu Chlorzyan und dessen Nachweis nach der Zinke-König-Reaktion.

Lösung I: 40 ml Pyridin werden mit 36 ml Methanol gemischt, und 2,8 g Natriumzyanid werden unter Eiskühlung darin gelöst.

Lösung II: 2%ige Lösung von Phlorogluzin in Methanol. 19 ml der Lösung I werden mit 1 ml der Lösung II gemischt, und mit der Mischung wird Papier getränkt. Die Grenzkonzentration liegt bei 0,05 mg/l. Je nach der Konzentration der Chlorpikrindämpfe werden rosa bis rotviolette Färbungen erhalten.

32.2.3.5. Nachweispapiere für Schwefelyperit

Das Papier wird unmittelbar vor Gebrauch mit einer Lösung von 2 g Natriumplatinjodid (Na_2PtJ_6) in 100 ml Wasser getränkt und noch feucht verwendet. Bei Anwesenheit von Schwefelyperit in der Atmosphäre oder Auftropfen von Schwefelyperit-

lösungen verändert sich die rötliche Farbe des Papiers je nach Konzentration nach Violett, Purpur bis Blau [263].
Zur Identifizierung von Schwefelyperittropfen ist ein Papier geeignet, das mit einer 5%igen Lösung von Natriumpentazyanoaminoferrat(II), $Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$, getränkt und vorsichtig getrocknet wurde. Es werden blaugrüne Flecke erhalten [264].
Ein Papier, das mit Michler-Keton und Quecksilber(II)-chlorid imprägniert ist, gibt bei Auftropfen von Schwefelyperittropfen rotviolette Flecken.

32.2.3.6. Nachweispapiere für Halogenalkylamine (Stickstoffyperite) [266]

2,5 g basisches Wismutnitrat werden in
9 ml konzentrierter Salzsäure gelöst, dazu kommen
10 ml Glyzerin sowie
3,5 g Kaliumjodid und
2,5 g kristallines Kalziumchlorid.

Mit der braunen Lösung wird Papier getränkt und 1 h bei 60 °C getrocknet. Vor Gebrauch wird es zur Aufnahme von etwas Feuchtigkeit kurze Zeit der Luft ausgesetzt.
Tropfen von 2-Halogenalkylaminen erzeugen auf dem orangegelben Papier orange bis rote Flecke, Lewisit einen blauen Fleck. Die Papiere sind fast 2 Jahre haltbar; die Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit kann durch Zusatz von 8 g Weinsäure oder Kaliumdihydrogenphosphat erhöht werden. Wird die zu prüfende Luft durch das Papier gesaugt, lassen sich auch höhere Konzentrationen an Dämpfen der 2-Halogenalkylamine nachweisen. Die Empfindlichkeit beträgt 25 µg/l Luft.

Ein weiteres Nachweispapier für flüssige 2-Halogenalkylamine wird hergestellt, indem man Papier mit einer Mischung folgender Lösungen tränkt:

- 10 ml einer Lösung von 10 g Kobaltnitrat in 95 ml Wasser
- 10 ml einer Lösung von 5 g Natriumthiozyanat in 95 ml Wasser
- 10 ml einer Lösung von 37 g Zinkchlorid in 63 ml Wasser
- 10 ml einer Lösung von 60 g Ammoniumnitrat in 50 ml Wasser
- 10 ml einer Mischung aus 50 ml 15%iger Titanchloridlösung, die mit 25 ml Wasser verdünnt und durch tropfenweises Zufügen von 1 ml konzentrierter Salpetersäure oxydiert wurde, und einer Lösung von 1,5 g Ammoniumeisen(III)-sulfat in 25 ml Wasser und 1 ml Salpetersäure, der nach dem Vermischen langsam 4 ml konzentrierte Salpetersäure zugegeben wurden
- 10 ml Glyzerin.

Die getränkten Papiere werden 2 h bei 60 °C getrocknet. Die Papiere färben sich beim Auftropfen von 2-Halogenalkylaminen blau und sind sehr stabil.

32.2.3.7. Nachweispapier für phosphororganische Kampfstoffe in Wasser [249]

Papier wird mit einer Lösung von 10 g des Trinatriumsalzes des Diisonitrosoazetons in 100 ml Methanol getränkt. Bei Berührung mit Wasser, das phosphororganische Kampfstoffe vom Typ Sarin in höherer Konzentration enthält, bildet sich eine rotviolette Färbung.

32.2.3.8. Nachweispapier für phosphororganische Kampfstoffe in der Luft

Dieses auf der Schönemann-Reaktion basierende Nachweispapier wird hergestellt, indem mit 2%iger Natriumphosphatlösung (Na_3PO_4) imprägniertes und getrocknetes Papier unmittelbar vor Gebrauch mit einer Mischung aus 2 Teilen 1%iger Wasserstoffperoxidlösung, 1 Teil wäßriger 0,5%iger o-Dianisidinhydrochloridlösung und 1 Teil Isopropanol getränkt wird. Das Papier zeigt beim Durchsaugen vergifteter Luft nervenschädigende Kampfstoffe vom Typ des Sarins mit rotbrauner Farbe an.

32.2.3.9. Nachweispapiere für Äthyldichlorarsin [267]

Papier wird mit einer gesättigten Lösung von 2,4-Dinitrophenol in 95%igem Äthanol getränkt. Nach dem Auftropfen des Kampfstofftropfens oder der Lösung wird auf die gleiche Stelle ein Tropfen 2,5normaler Natronlauge gegeben. Das ursprünglich gelbe Papier zeigt Äthyldichlorarsin bis zu einer Konzentration von 1 mg/ml mit orangeroter Farbe an. Eine etwas empfindlichere (0,1 mg/ml) rotbraune Nachweisfärbung gibt ein Papier, das mit einer 2%igen Lösung von m-Dinitrobenzol in Azeton getränkt und nach der Einwirkung des Kampfstoffs mit 10normaler Natronlauge behandelt wurde. Lewisit bewirkt eine graugrüne Verfärbung des Papiers.

32.2.3.10. Nachweispapier für Kohlenmonoxid

Ein solches Papier ist von Bedeutung für den Nachweis von Dämpfen von Metallkarbonylverbindungen in der Luft. Es kann hergestellt werden [39], indem man Papier erst mit einer 1%igen Lösung von Palladiumchlorid, dann mit einer 5%igen Lösung von Natriumazetat in Wasser tränkt. Das gegen die Einwirkung von Licht und Reduktionsmitteln empfindliche Papier zeigt Kohlenstoffmonoxid in Konzentration von 0,9 mg/l nach 1 min, 0,09 mg/l nach etwa 20 min durch schwarze Färbung an.

32.2.4. Indikatorröhrchen

Die Indikatorröhrchen sind das am weitesten verbreitete feldmäßige Nachweissystem. Im zivilen Leben werden sie in großem Maß bei arbeitshygienischen und industrietoxikologischen Untersuchungen, in der Betriebskontrolle, der Toxikologie und auch

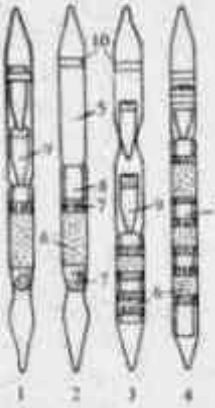


Bild 32.2
Aufbau von Indikatorröhrchen zum Kampfstoffanzeiger
1 – Indikatorröhrchen für Sarin; 2 – Indikatorröhrchen für Yperit; 3 – Indikatorröhrchen für Soman; 4 – Indikatorröhrchen für Phosgen, Diphosgen, Chlorzyan und Blausäure; 5 – Glasröhrchen; 6 – Füllstoff; 7 – Watte; 8 – Überströmkanal; 9 – Ampulle; 10 – Markierungsringe

als Detektoren für die Gaschromatografie verwendet. Die modernen Röhrchentypen sind aus den schon in den Jahren um 1930 für den Nachweis von Kampfstoffen in der Luft vorgeschlagenen und verwendeten Gelröhrchen weiterentwickelt worden. Prinzipiell kann die Nachweismethode mit Indikatorröhrchen den gaschromatografi-

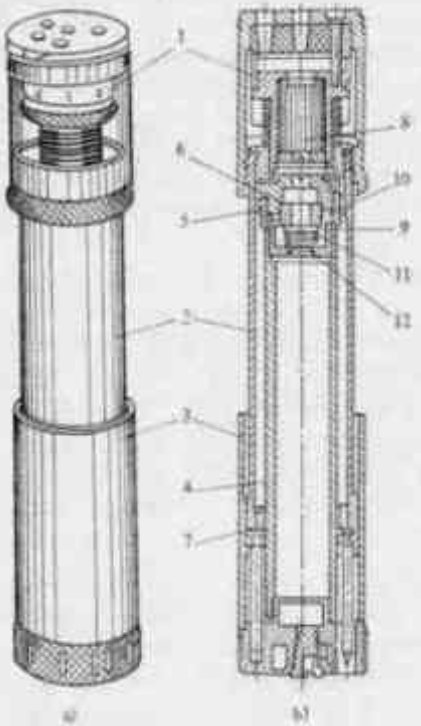


Bild 32.3
Kolbenpumpe des Kampfstoffanzeigers
a) Gesamtansicht; b) Schnitt
1 – Kollektor; 2 – Pumpengehäuse; 3 – Handgriff mit Ampullenöffner; 4 – Kolbenstange; 5 – Manschette; 6 – Buchse; 7 – Führungsring; 8 – Schutzpatrone; 9 – Ventil; 10 – Ventilsitz; 11 – Feder; 12 – Federwiderlager

Bild 32.4
Balgpumpe des DRÄGER-Gasspürgeräts Modell 19/31

schen Verfahren zugeordnet werden, da in beiden Fällen zur Trennung von Gas- oder Dampfgemischen geschichtete Säulen verwendet werden. Die Besonderheit der Röhrchentechnik ist darin zu sehen, daß jeweils nur eine Komponente des Gemischs in einer Reagenzschicht des Röhrchens fixiert wird, und zwar derart, daß gleichzeitig die Sorptionszone durch eine Farbreaktion sichtbar wird. Die Trennung der nachzuweisenden Komponente von den anderen Bestandteilen des Gemischs geschieht nur soweit, wie es für ihren störungsfreien Nachweis erforderlich ist. Dazu werden in den Röhrchen Vorschichten untergebracht, welche die störenden Substanzen entweder chemisch binden oder adsorbieren. Im letzteren Fall stellt das Indikatorröhrchen eine elutionschromatografische Meßanordnung mit Farbindikatorsäule dar.

Aus der Vielzahl der für die nachzuweisende Verbindung in Frage kommenden chemischen Farbreaktionen muß diejenige für die Anwendung im Indikatorröhrchen ausgewählt werden, deren Reaktionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur der Kontakt- oder Verweilzeit des Gases in der reaktiven Schicht des Röhrchens entspricht, die bei 10^{-4} bis 10^{-5} s liegt.

Aus der Praxis kommt die Forderung, daß für den Nachweis ein Prüfgasvolumen von wenigen hundert Kubikzentimetern ausreichen soll, um eine kurze Analysenzeit zu gewährleisten. Da die geforderten Grenzkonzentrationen für den Nachweis der chemischen Kampfstoffe durchweg im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ mg/l und darunter liegen, sind die bei Einhaltung des geforderten geringen Prüfgasvolumens für die Umsetzung im Indikatorröhrchen zur Verfügung stehenden Substanzmengen äußerst gering. Versuche mit Farbstoffen ergaben, daß zur Bildung einer sichtbaren Schicht mindestens 10 molekulare Schichten über der Oberfläche des Trägermaterials erforderlich sind [278]. Eine Berechnung auf dieser Basis ergab, daß zur Ausbildung dieser Schicht innerhalb einer Zeit von maximal 5 s zur Sicherung des erforderlichen Prüfgasvolumens eine Strömungsgeschwindigkeit der Prüfluft erforderlich wäre, die bei den Indikatorröhrchen in der Praxis nicht verwirklicht werden kann. Die in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Saugvorrichtung und des Strömungswiderstandes der Röhrchen erreichbaren Durchflußstärken liegen bei 1 bis 2 l/min und sind kaum zu steigern. Um Indikatorröhrchen für eine rechtzeitige Warnung vor den hochtoxischen phosphororganischen Kampfstoffen nutzen zu können ist der einzig mögliche Weg zur Lösung dieses Problems die Erhöhung der Empfindlichkeit der Farbreaktionen. Bei stöchiometrischen Reaktionen sind die erreichbaren Grenzkonzentrationen auch bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten nicht ausreichend, und so kommen nur Farbreaktionen auf der Basis katalytischer Prozesse hierfür in Frage. Durch die Modifizierung der biochemischen Methode für den Nachweis phosphororganischer Kampfstoffe, bei der als biologischer Katalysator das Enzym Cholinesterase verwendet wird, konnten Indikatorröhrchen entwickelt werden, mit denen der Nachweis dieser Kampfstoffe in noch ungefährlichen Konzentrationen und damit die rechtzeitige Warnung möglich ist.

Ein Nachteil der Röhrchen ist, daß sie jeweils nur für eine Prüfung zu verwenden und dann auch bei Abwesenheit von Giftstoffen in der Prüfluft zu verwerfen sind. Für eine kontinuierliche Messung über mehrere Stunden sind die zur Zeit in der Ausrüstung

befindlichen Röhrchen nicht alle geeignet. Man muß dabei berücksichtigen, daß die Indikatorröhrchen zwar für verhältnismäßig hohe Volumenflüsse, aber nur für geringe Gesamtprüfluftmengen (0,2 bis 2 l) ausgelegt sind. Bei einer kontinuierlichen Prüfung würden zum Beispiel in 4 Stunden etwa 500 l Luft durch das Röhrchen gesaugt werden. Unter diesen Umständen ist aber mit erheblichen Veränderungen im Reagenzsystem zu rechnen. Eine radikale Reduzierung des Volumendurchflusses auf wenige Liter in der verlängerten Prüfzeit ist nicht möglich, da dann für die meisten Reagenzsysteme die beim Auftreten geringer Kampfstoffkonzentrationen in der Zeiteinheit zur Verfügung stehende Giftstoffmenge zu gering wäre, um eine schnelle Farbanzeige zu erhalten.

Ein weiteres, bisher nicht befriedigend gelöstes Problem ist die Anwendung der Indikatorröhrchen auf den Nachweis und die Konzentrationsbestimmung von Schwebstoffen (Staub und Aerosolen). In Abhängigkeit von den Prüfbedingungen können die Schwebstoffe auf den ersten Millimetern der Füllschicht sorbiert werden oder die Schicht durchströmen, ohne eine Reaktion einzugehen. Zwischen diesen beiden Extremfällen sind alle Zwischenstufen denkbar. Für die Kampfstoffanalytik ist die Lösung dieses Problems von großer Bedeutung, da bekanntlich viele Kampfstoffe als Aerosol vorliegen und die Dampfkonzentrationen besonders bei niedrigeren Temperaturen nicht in jedem Falle für ein Ansprechen der üblichen Reagenzsysteme ausreichen.

Bei den modernen Indikator- oder Prüfröhrchen handelt es sich durchweg um Glasröhrchen, die zwecks höherer Haltbarkeit der Reagenzien an beiden Enden zugeschmolzen sind. Als Träger für die Reagenzien werden hauptsächlich verwendet: Kieselgele, Aluminiumoxide, Molekularsiebe und Kunststoffe. Sollen die Giftstoffe zunächst durch Adsorption auf der Füllschicht festgehalten werden, ist die Verwendung des porösen Kieselgels, das eine große innere Oberfläche aufweist, vorteilhaft. Bei Kieselgel kommt als weiterer Vorteil hinzu, daß es sich wegen seines je nach dem durchschnittlichen Porendurchmesser farblosen bis weißen Aussehens gut als Untergrund für Farbreaktionen eignet.

Unmittelbar vor Gebrauch werden die Röhrchen durch Abbrechen der Spitzen geöffnet, und mittels geeigneter Saugvorrichtungen wird die zu prüfende Luft durchgesaugt. Beispiele für den Aufbau von Indikatorröhrchen sowie einige gebräuchliche Luftpumpen zeigen die Bilder 32.2 bis 32.4. Nach ihrem Aufbau und der Art ihrer Handhabung lassen sich die Indikatorröhrchen wie folgt unterteilen:

1. Das Kieselgel wird nach dem Durchsaugen der vergifteten Luft, das heißt nach dem Beladen mit dem Kampfstoff, aus dem Röhrchen entfernt, gemischt, und nach Aufteilung in Portionen werden diese auf einen bestimmten Kampfstoff untersucht. Das Gel kann auch mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert werden. Mit dem Extrakt können dann nach entsprechender Aufteilung mehrere Nachweise ausgeführt werden. Für diese Probennahmeröhrchen kann auch Aktivkohle als Sorptionsmittel benutzt werden.
2. Nach dem Durchsaugen der vergifteten Luft werden Reagenzlösungen in das Röhrchen gegeben, die allgemein oder spezifisch Kampfstoffe durch eine Farbreaktion

anzeigen. Ein sehr großer Teil der Kampfstoffnachweise läßt sich nach diesem Prinzip für die Anwendung auf Indikatorröhrchen modifizieren.

3. Im Röhrchen befinden sich Ampullen mit Reagenzlösungen, die vor oder nach dem Durchsaugen der vergifteten Luft mit Hilfe entsprechender Vorrichtungen am Röhrchen oder an der Luftpumpe zerstört werden und eine Farbreaktion mit dem Kampfstoff geben. Es ist auch möglich, daß das Kieselgel mit einer der Reagenzkomponenten imprägniert ist.
4. Das Kieselgel ist mit den Reagenzien imprägniert und zeigt beim Durchsaugen der vergifteten Luft nach Sorption der zur Reaktion erforderlichen Mindestkonzentration den Kampfstoff durch Verfärbung an. Diese Röhrchen stellen von der Handhabung her den Idealfall dar, jedoch ist, bedingt durch die Anforderungen an die Stabilität der Reagenzien, diese Lösung nicht in jedem Fall erreichbar. Bei dieser Art Röhrchen werden oft Trägermaterialien wie Glaspulver oder feinkörnige Kunststoffe ohne bedeutende adsorptive Eigenschaften verwendet. Die Beteiligung der «inneren» Oberfläche des Trägers an der Adsorption des Giftstoffs ist hier weniger erwünscht, es wird Wert darauf gelegt, daß die Farbreaktion gut sichtbar an der Oberfläche des Trägers abläuft. Diese Röhrchen sind zur quantitativen Auswertung der Anzeige geeignet.

Eine für die Anwendung der Indikatorröhrchen zur quantitativen Bestimmung der Giftstoffe sehr aussagekräftige Unterteilung läßt sich nach der Abhängigkeit der Röhrchenanzeigen von der Strömungsgeschwindigkeit der durchgesaugten Prüfluft treffen [270].

Eine quantitative Auswertung der Röhrchenanzeige ist möglich, wenn man entweder die Länge der Farbzone in Beziehung zum durchgesaugten Gasvolumen setzt oder die erhaltene Färbung mit einem Farbstandard vergleicht. Für die Eichung der Röhrchen mit Luft, die bekannte Konzentrationen Giftstoff enthält, ist es wichtig, die Abhängigkeit der Anzeige, das heißt also der Länge der gefärbten Zone oder die Intensität der Färbung von der Strömungsgeschwindigkeit zu kennen. Diese Abhängigkeit ergibt sich im wesentlichen aus der durch die Strömungsgeschwindigkeit gegebenen Kontaktzeit des Prüfgases mit dem Reagens, die der Reaktionsgeschwindigkeit der Partner angepaßt sein muß. Daneben sind Adsorption und Diffusion von Einfluß. Die Strömungsgeschwindigkeit ist schwierig zu messen. Ein mittlerer Wert läßt sich berechnen aus der gemessenen Porosität der Trägerschicht (Verhältnis des leeren Raumes zwischen den Teilchen zum Gesamtvolumen der Schicht) und der der Strömungsgeschwindigkeit proportionalen Durchflußstärke. So wurde für ein Röhrchen von 5,2 mm Innendurchmesser und mit einem Trägermaterial mit einer Porosität von 0,12 (Teilchendurchmesser 0,3 mm) bei einer Durchflußstärke von 1 l/min eine Strömungsgeschwindigkeit von 7 m/s ermittelt. Das entspricht einer Verweil- oder Kontaktzeit von 10^{-4} bis 10^{-5} s in einem Abschnitt der Füllschicht von der Höhe des Teilchendurchmessers. Bild 32.5 zeigt die Abhängigkeit der Anzeige von der Durchflußstärke bei den verschiedenen Röhrchengruppen.

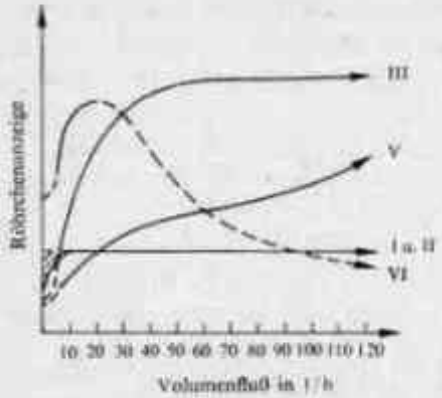


Bild 32.5
Abhängigkeit der Anzeige von Indikatorröhrchen vom Volumenfluß bei gleichem Prüfgasvolumen und gleicher Konzentration des Giftstoffs im Prüfgas (entnommen aus: GROSSKOPF, K.; Chem. Ztg. **87** (1963), S. 270 [270])

Die Eigenschaften der möglichen sechs Gruppen sollen kurz beschrieben werden.

Gruppe 1:
Schnell und stöchiometrisch verlaufende Ionenreaktionen, zum Beispiel die Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit Jodpentoxid und Oleum. Diese Röhrchen lassen sich durch die in weiten Bereichen von der Durchflußstärke unabhängige Anzeige gut eichen. Eine Längeneinheit der gefärbten Zone entspricht einer Masseeinheit des Giftstoffs.

Gruppe 2:
Sie entsprechen der Gruppe 1, doch werden statt der Farbzonen Farbringe beobachtet. Ein Beispiel ist das Röhrchen für Systox [271] mit Goldchlorid und Natrium-p-toluolsulfochloramid.

Gruppe 3:
Reaktionen mit einer organischen Komponente, die nicht stöchiometrisch verlaufen. Bei höherer Durchflußstärke ist die Anzeige unabhängig.

Gruppe 4:
Die Anzeige dieser Röhrchen beruht auf zwei gleichzeitig oder nacheinander ablaufenden Reaktionen, zum Beispiel der Nachweis von Tetrachlorkohlenstoff nach vorheriger Zersetzung zu Phosgen.

Gruppe 5:
Die Abhängigkeit ist im gesamten Kurvenbereich vorhanden, jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt, so daß der zweckmäßigste Eichbereich von Fall zu Fall ermittelt werden muß. Ein Beispiel ist das Röhrchen für Phosgen mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylanilin.

Gruppe 6:
Diese Röhrchen werden durch Farbvergleich geeicht. In einem kleinen Bereich der Kurve entspricht die Länge der Farbzone der Konzentration des Giftstoffs. Mit steigender Durchflußstärke ist der Umsatz nicht mehr quantitativ; die aus der Volumeneinheit sorbierte Giftstoffmenge nimmt ab.
Aus der Kenntnis dieser Gruppeneigenschaften lassen sich sowohl bei der Entwicklung neuer Röhrchen als auch bei der Anwendung der gebräuchlichen Indikatorröhrchen, sofern sich ihre Gruppenzugehörigkeit bestimmen läßt, einige Schlußfolgerungen ziehen. Die Eichmarken der

Röhrchen sind nur gültig, wenn bei der Prüfung die vorgeschriebene Saugpumpe benutzt wird. Es kann also für die Röhrchen des Kampfstoffanzeigers nicht die Balgpumpe des Dräger-Gasspürgeräts benutzt werden. Während der bei Verwendung einer unvorschriftsmäßigen Pumpe auftretende Fehler bei den Röhrchen der Gruppe 1 und 2 vernachlässigbar ist, kann er sich bei den Gruppen 3, 5 und 6 erheblich auswirken. Hier ist außer auf Undichtigkeiten auch auf die richtige Handhabung der Pumpe zu achten. So darf bei der Pumpe des Kampfstoffanzeigers nicht zu schnell gepumpt werden, das heißt, der nächste Pumpenhub darf erst erfolgen, wenn der Unterdruck in der Pumpe völlig ausgeglichen ist. Für die Herstellung der Röhrchen ist es wichtig, die zulässigen Toleranzen für den Widerstand exakt einzuhalten. Bei der Gütekontrolle und der Prüfung gelagerter Röhrchen sind diese Werte zu kontrollieren.

Eine weitere Einteilung in Gruppen, ebenfalls nach Grosskopf [279], hat sich gleichfalls als zweckmäßig erwiesen und wird von vielen Röhrchenherstellern für die Charakterisierung der Eigenschaften der Röhrchen benutzt.

Reaktionstyp A:
Dieser Typ wird vorwiegend durch Ionen-Reaktionen repräsentiert, die schnell und vollständig in einer Richtung ablaufen. Die Längen der Farbzonen sind in einem weiten Bereich vom Volumenfluß nicht abhängig.

Reaktionstyp B:
Zu diesem Typ gehören die quantitativ verlaufenden Umsetzungen sehr reaktionsfähiger anorganischer Gase mit organischen Reagenzien. Bei Volumenflüssen über 30 l/h sind die Längen der Farbzonen nicht strömungsabhängig, während bei längeren Verweilzeiten Adsorptionsvorgänge und störende Neben- und Folgereaktionen den Reaktionsverlauf beeinflussen.

Reaktionstyp C:
Die Farbzonenlängen sind vom Volumenfluß abhängig und wachsen mit steigender Strömungsgeschwindigkeit. Bei diesem Typ werden vorwiegend anorganische Reagenzien im Überschuß angewandt.

Reaktionstyp D:
Bei diesem Typ handelt es sich um unvollständig ablaufende Reaktionen mit starker Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung vom Volumenfluß.
Bild 32.6 zeigt die Beziehung zwischen der Länge der Farbzone l und der Gaskonzentration c bei den Röhrchen der Reaktionstypen A, B und C.
Beim Reaktionstyp A sind die Längen der Farbzonen bei gegebenem Röhrchenquerschnitt dem Prüfgasvolumen (v) und der Konzentration (c) einfach proportional:

$$l = k \cdot c \cdot v$$

k ist der stöchiometrische Proportionalitätsfaktor. Die Eichkurven sind linear. Beim Reaktionstyp B sind die Eichkurven am Anfang gekrümmt; ab einer bestimmten Konzentration verlaufen sie linear. Die Eichkurven der Röhrchen vom Typ C sind gekrümmt und die Anwendung ist daher auf die Bedingungen bei der Eichung be-

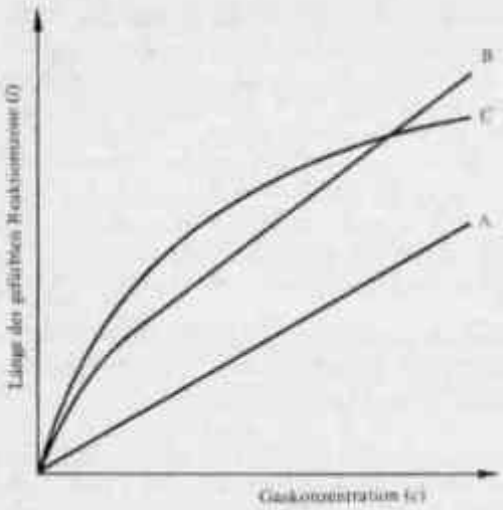


Bild 32.6
Charakteristische Eichkurven der Reaktionstypen A, B und C

schränkt. Röhrchen vom Typ D werden durch Farbabgleich mit Vergleichsstandards geeicht. Die Farbintensität ist proportional der Konzentration und dem Prüfgasvolumen. Eine bestimmte Farbintensität entspricht einer bestimmten Masse des zu messenden Gases:

$$\text{Farbintensität} = k \cdot c \cdot v$$

Der Proportionalitätsfaktor (k) ist abhängig vom Volumenfluß und von der Temperatur. Eine für die meisten Fälle zutreffende, mathematisch erfaßte Beziehung zwischen der Länge der Farbzone und der Konzentration des Gases wird von LEICHNITZ [280] gegeben:

$$l = \frac{v}{A}(1 - e^{-1 \cdot A/v}) = \frac{G}{C}$$

l – ist die Länge der Farbzone in mm

v – ist die Strömungsgeschwindigkeit der Prüfluft im Röhrchen in mm/s; hierbei wird die Annahme gemacht, daß das Röhrchen nicht mit Präparat gefüllt ist – für die Berechnung wird also der freie Röhrchenquerschnitt benutzt.

A – ist eine Konstante, die durch Zusammenfassen mehrerer Konstanten entstanden ist; A hat die Dimension einer reziproken Zeit und ist ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der sich das Reagenzsystem im Bereich eines Schichtelementes (von 1 mm) mit dem Gas umsetzt.

e = 2,718

G – ist die insgesamt zur Reaktion gebrachte und damit vom Röhrchen aufgenommene Gasmenge in µl bei 20 °C und 760 Torr.

C – ist die Aufnahmekapazität eines Schichtelementes (Länge = 1 mm) in µl bei 20 °C und 760 Torr; die Aufnahmekapazität ist im wesentlichen gegeben durch die Menge des Reagenzes.

Wir wollen uns nun der Beschreibung von speziell für den Nachweis von Kampfstoffen entwickelten Indikatorröhrchen und Nachweissätzen mit Röhrchen zuwenden. Das erste Röhrchen für diesen Zweck war das zum DS-Gerät (Draeger-Schröter-Gasspürgerät) der faschistischen Wehrmacht gehörige Kieselgelröhrchen, in das nach dem Durchsaugen der vergifteten Luft einige Tropfen verdünnte Kaliumpermanganatlösung gesaugt wurden. Ein brauner Ring zeigte unspezifisch die Anwesenheit reduzierend wirkender Kampfstoffe, wie Schwefelyperit oder Phosgen, mit einer Empfindlichkeit von 0,015 mg/l bei Durchsaugen von 2 l Luft an. Später wurde als spezifisches Reagens für Schwefelyperit Goldchloridlösung zugetropft.
Zur Erzielung eines besseren Farbkontrasts wurde das überschüssige Goldchlorid durch Zutropfen von Wasserstoffperoxid zu Gold reduziert oder mit Natriumthiosulfat zu einer farblosen Komplexverbindung umgesetzt.
Aus diesen Anfängen wurde dann der im zweiten Weltkrieg in der Ausrüstung der faschistischen Wehrmacht befindliche Spürröhrchensatz entwickelt. Es waren Polystyrolröhrchen mit Reagenzien, die zum Teil auf der Trägerschicht, zum Teil in Ampullen untergebracht waren. In den Röhrchen befanden sich auch Vorreinigungsschichten zur Entfernung störender Gase, eine Möglichkeit, von der bei den modernen Prüfröhrchen häufig Gebrauch gemacht wird. Als Reagenzsysteme wurden bei diesen Röhrchen verwendet:

Tabelle 32.2

Röhrchen für	Kennzeichnung	Reagens auf Füllschicht	Reagens in Ampulle	Anzeigefärbung
Schwefelyperit	1 gelber Ring	Goldchlorid	Chloramin	orangerot
Stickstoffyperit	2 gelbe Ringe	–	Dragendorff-Reagens	orangerot
Blausäure	1 schwarzer Ring	–	1. Kupferazetatlösung 2. Benzidinazetatlösung	blau
Phosgen	1 grüner Ring	–	1. p-Dimethylaminobenzaldehydlösung 2. Dimethylanilin	blau
Chlorpikrin	2 grüne Ringe	–	1. Kaliumzyanid 2. Pyridin/Anilin	rot

Von den modernen, mit Indikatorröhrchen ausgerüsteten Kampfstoffanzeigern sind zu nennen das Draeger-Gasspürgerät Modell 19/31 der Bundeswehr, die Detector Kits M9A2, M15A2, M15A2A und M18A1 der amerikanischen Armee und der in der Ausrüstung der Armeen der sozialistischen Länder befindliche Kampfstoffanzeiger 54 und dessen Weiterentwicklungen.
Als Saugvorrichtung für die Prüfluft wird beim Draeger-Gasspürgerät eine Gummi-

balgpumpe, bei den Detector Kits werden Gummiballgebläse und bei den Kampfstoffanzeigern Metallkolbenpumpen verwendet.
Indikatorröhrchen und Pumpe befinden sich in Transportbehältern aus Segeltuch oder Metall, die gleichzeitig noch Nachweispapiere und Stifte sowie Flaschen mit Reagenzlösungen und Reagenztabletten zur Herstellung von Lösungen enthalten, sofern diese, zum Beispiel bei dem Detector Kits, für die Durchführung der Röhrchenreaktionen benötigt werden. Die Kampfstoffanzeiger PChR-54 U und WPChR enthalten darüber hinaus noch Luftfilter zur Entnahme von Rauch- und Nebelproben und einen Heizkörper mit Heizpatronen, in denen eine exotherme chemische Reaktion ausgelöst wird. Auf diese Weise können die bei niedrigen Temperaturen teilweise recht langsam ablaufenden Reaktionen der Kampfstoffdämpfe mit den Reagenzien in den Indikatorröhrchen durch kurzzeitiges Erwärmen der Röhrchen beschleunigt werden.
Die Kolbenpumpen der Kampfstoffanzeiger saugen bei 50 bis 60 Pumpenhüben je Minute etwa 2 l Luft durch die Röhrchen. Mit Ausnahme der Pumpe des WPChR sind sie mit einem Kollektor ausgestattet, der das gleichzeitige Einsetzen mehrerer Indikatorröhrchen gestattet. Mit dem WPChR kann jeweils nur eine Prüfung vorgenommen werden.

Tabelle 32.3 Prüfröhrchen zum Draeger-Gasspürgerät

Röhrchen	Grenzkonzentration in mg/m³	Zahl der Pumpenhübe	Anzeigefärbung	Reagenzsystem
Schwefelyperit		8	orangerot	Goldchlorid auf der Füllschicht, N-Chloramidlösung in einer Ampulle
Stickstoffyperit		8	orangerot	Dragendorff-Reagens und Jod auf der Füllschicht
Blausäure 2/a	2	5	rot	Quecksilber(II)-chlorid und Methylrot auf der Füllschicht
Chlorzyan	0,6	20	rosa	Pyridin in der Ampulle, Barbitursäure auf der Füllschicht
Phosgen	0,2	5	blaugrün	Diäthylanilin/p-Dimethylaminobenzaldehyd auf der Füllschicht
Lewisit		4	braun bis schwarz	Säure in einer Ampulle, Zinkpulver an deren Außenseite und Silbernitrat auf der Füllschicht
Kohlenmonoxid	6	10	blaugrün	Jodpentoxid, Selendioxid und rauchende Schwefelsäure auf der Füllschicht

Tabelle 32.4 Handhabung der Mittel des Detectors Kits ABC-M18A1 zum Nachweis von chemischen Kampfstoffen in der Luft

Test	Nachweismittel	Pumpenbübe (Gummiball)	zugesetztes Reagens aus der Flasche	Anzeigefärbung	bei Vorliegen von
1	Nachweisplatte	10	weißer Punkt: 2 Tropfen; Substrat: 3 Tropfen	nur ein Ende wird blau	phosphororganische Kampfstoffe vom Typ G und VX
wenn Test 1 positiv ausfällt, dann Test 3 zur Unterscheidung zwischen G und VX					
2	Röhrchen mit blauem Ring	50	–	gelb oder orange	Chlorzyan
wenn Test 2 negativ ausfällt, das gleiche Röhrchen für Test 3 verwenden					
3	Röhrchen mit blauem Ring	50	grüner Punkt: 1 Tropfen	innerhalb 1 min gelb	phosphororganischer Kampfstoff vom Typ G
4	Röhrchen mit blauem Ring	12	nach 2 min blauer Punkt: 1 Tropfen (bei Temperatur < 18 °C in der Hand erwärmen)	purpurblau oder rotbraun	Schwefel- und Stickstoffyperit oder Phosgenoxim
5	Röhrchen mit gelbem Ring	12	blauer Punkt: 1 Tropfen	blaugrün oder blau	Lewisit, Äthyl- oder Methyldichlorarsin
6	Röhrchen mit grünem Ring	5	–	grün	Phosgen, Diphosgen
7	Röhrchen mit rotem Ring	5	–	blau	Blausäure, (wenn Test 2 negativ); Tabun und /oder Blausäure (wenn Test 2 positiv)
wenn Test 1 bis 7 negativ, dann Probenahme mit Test 8					
8	Röhrchen mit weißem Ring	75	Proben mit mehreren Röhrchen nehmen und mit Meldezettel an ein Labor weiterleiten		

Der halbautomatische Kampfstoffanzeiger PPChR ist mit einer elektrischen Pumpe ausgerüstet, die eine Saugleistung von etwa 2 l/min hat und an das 12-V-Bordnetz von Fahrzeugen oder eine Batterie angeschlossen wird. Der Kollektor dieser Pumpe ermöglicht das gleichzeitige Einsetzen von 3 verschiedenen Indikatorröhrchen und ist mit einer elektrischen Heizung versehen, die das Arbeiten mit den Indikatorröhrchen auch bei Minustemperaturen gestattet.
In den Tabellen 32.3 bis 32.5 wird eine Übersicht über die im Draeger-Gasspürgerät, in den Detector Kits und in den Kampfstoffanzeigern verwendeten Indikatorröhrchen gegeben, soweit Angaben über deren Eigenschaften und Handhabung vorlagen.

Die Nachweisplatten des amerikanischen Detectors Kits ABC-M18A1 sind rechteckige Scheiben aus Polypropylen mit zwei Bohrungen, in denen sich mit Pferdeblutserum imprägnierte Glasfaserscheiben befinden. Nach dem Anfeuchten beider Scheiben mit Pufferlösung

Tabelle 32.5 Indikatorröhrchen zu den Kampfstoffanzeiger PChR 54 U, WPChR und PPChR

Kennzeichnung der Röhrchen	Kampfstoff, für dessen Nachweis das Röhrchen bestimmt ist	Grenzkonzentration mg/m³	Anzahl der Pumpenhübe	Handhabung	Anzeigefärbung
1 roter Ring und 1 roter Punkt	Soman und andere phosphororganische Kampfstoffe	0,0005 0,05	30 ... 60 4 ... 5	1. Ampulle öffnen, Luft durchsaugen, 2. Ampulle öffnen; gleichzeitig in einem Kontrollröhrchen die Ampullen öffnen	wenn Farbumschlag rot → gelb im Nachweisröhrchen gegenüber Kontrollröhrchen verzögert, liegt Kampfstoff vor
1 roter Ring	Sarin und andere phosphororganische Kampfstoffe	0,2 bis 0,3	60	Luft durchsaugen, beide Ampullen öffnen	gelb bis gelborange
1 gelber Ring	Schwefelyperit	2 ... 3	60		orange bis rot
3 grüne Ringe	Phosgen und Diphosgen; Blausäure und Chlorzyan	5 5	15	Ampulle öffnen, Luft durchsaugen	obere Schicht (Phosgen) grün bis blaugrün; untere Schicht (Blausäure, Chlorzyan) rot bis violett

wird mit Hilfe eines Gummigebläses Luft durch eine der Scheiben gesaugt. Danach wird auf beide Scheiben die Substratlösung (2,6-Dichlorphenolindophenylazetat) aufgetropft. Bei Vorliegen von phosphororganischem Kampfstoff in der Luft färbt sich nur eine der Scheiben blau, während die andere durch Hemmung des Enzyms farblos bleibt. Diese Nachweisscheiben sind auch für den Nachweis dieser Kampfstoffe in Wasser verwendbar [303].

32.3. Automatische Geräte

Die Anwendung chemischer Kampfstoffe durch den Gegner wird dann zu hohen Verlusten führen, wenn der Einsatz völlig überraschend erfolgt. Die rechtzeitige Warnung der Truppen beim Auftreten geringster, möglichst noch ungefährlicher Konzentrationen der chemischen Kampfstoffe in der Luft ist deshalb eine Aufgabe, mit deren Lösung sich die Kampfstoffanalytiker schon seit langer Zeit beschäftigen. Die notwendige Anpassung der hierfür entwickelten Ausrüstung an die ständige Erhöhung der Toxizität der Kampfstoffe erschwert diese Aufgabe und läßt keinen Stillstand in der Entwicklung zu.

Obwohl sie keinesfalls zu vernachlässigen ist, bietet die subjektive Wahrnehmung durch Beobachtung der Handlungen des Gegners eine nur unvollkommene Möglichkeit zur Warnung, und die geruchliche Wahrnehmung der gefährlichsten Kampfstoffe, der phosphororganischen Verbindungen, ist in noch ungefährlichen Konzentrationen nicht möglich. Die bisher bekannten Nachweispapiere für phosphororganische Kampfstoffe sind zu unempfindlich, und die Indikatorröhrchen haben den Nachteil, daß sie zum überwiegenden Teil nur zum diskontinuierlichen Arbeiten eingerichtet sind, da nach dem Durchsaugen einer angemessenen Luftprobe Reagenzampullen geöffnet werden müssen.

Die für diese Manipulationen notwendige Zeit bedeutet aber bei Vorliegen gefährlicher Kampfstoffkonzentrationen eine lebensentscheidende Verzögerung der Warnung. Ein weiterer Nachteil ist, daß die Anzeige der Indikatorröhrchen ständiger Beobachtung bedarf, weshalb auch den Röhrchen, die stabile Reagenzschichten haben und zum Anschluß an eine automatisch arbeitende Luftfördereinrichtung geeignet sind, für die rechtzeitige Warnung nur beschränkt Bedeutung zukommt.

Es ist deshalb in allen Armeen die Bestrebung vorhanden, die Truppen mit kontinuierlich messenden und über längere Zeit ohne Beaufsichtigung arbeitenden automatischen Geräten auszurüsten, die bei Anwesenheit von Kampfstoffen in der Atmosphäre ein akustisches oder optisches Warnsignal geben. Besonderer Wert wird dabei verständlicherweise auf Geräte gelegt, die transportabel, von geringem Gewicht, einfach in der Handhabung und robust in der Ausführung sind.

Zwischen der Entwicklung automatischer Geräte zur Warnung beim Auftreten chemischer Kampfstoffe in der Atmosphäre sowie der Luftkontrolle im Umweltschutz und in der chemischen Industrie bestehen naturgemäß enge Beziehungen und weitgehende Übereinstimmung in der Art der bei den Geräten angewandten Meßprinzipien.

Die Funktion der Geräte kann auf einem chemischen, physikalisch-chemischen, physikalischen, biochemischen oder biologischen Prinzip beruhen. Den ersten für den Nachweis chemischer Kampfstoffe entwickelten automatischen Geräten lag ein chemisches Prinzip in Form eines chemischen Naßverfahrens zugrunde. Es handelte sich ausschließlich um Geräte für den Nachweis der toxischsten chemischen Kampfstoffe, der phosphororganischen Verbindungen vom Typ des Sarins.

Chemische Naßverfahren lassen sich ohne Schwierigkeiten automatisieren und liefern reproduzierbare Ergebnisse. Sie besitzen eine hohe Selektivität und sind außerdem empfindlich, einfach anzuwenden und billig. Diese Vorteile werden jedoch durch einige Nachteile aufgewogen, und zwar der nicht unerhebliche mengenmäßige Bedarf an Reagenzlösungen, deren Instabilität und die mit der Unterbringung und dem Transport der Reagenzlösungen im Gerät zusammenhängenden Probleme. Allgemein arbeiten die auf chemischen Naßverfahren beruhenden Geräte so, daß die Luftprobe durch eine in einem Sammler oder auf einem Träger (Papier- oder Textilband) befindliche Flüssigkeit geleitet wird; die Konzentration des absorbierten Giftstoffes wird dann kolorimetrisch, fluorometrisch oder durch eine Leitfähigkeitsmessung bestimmt.

Die entscheidenden Kriterien für die Eignung eines automatischen Kampfstoffanzeigers sind neben den schon genannten Forderungen an die Bauart und die Funktionssicherheit die Spezifität und die Empfindlichkeit der Anzeige. Als störende Luftverunreinigungen beim gefechtsmäßigen Einsatz der Geräte sind die Abgase von Verbrennungsmotoren und Triebwerken, Pulvergase und Nebelmittel zu beachten, deren Konzentration die der Kampfstoffe um Größenordnungen übertreffen kann. Die Abtrennung dieser Stoffe vor der Indikatorreaktion durch Filter ist problematisch, da die meisten Filtermaterialien auch die Kampfstoffe in gewissem Maß adsorbieren und so zu unerwünschten Empfindlichkeitsverlusten führen. Es wird deshalb angestrebt, möglichst spezifische oder weitgehend selektive Indikationssysteme zu verwenden.

Die Forderung nach gleichzeitiger Erhöhung der Empfindlichkeit und der Spezifität wurde durch die Entwicklung der auf dem biochemischen Prinzip beruhenden automatischen Kampfstoffanzeiger erfüllt. Diese Geräte nutzen die empfindliche und spezifische Hemmung des Enzyms Cholinesterase durch die phosphororganischen Kampfstoffe und die dadurch bewirkte Verminderung der Substratspaltung als Indikatorreaktion aus. Derartige Geräte sind zur Zeit in der Ausrüstung der meisten Armeen vorhanden, eine Weiterentwicklung ist jedoch fraglich, da sie die schon bei den chemischen Naßverfahren genannten Nachteile bei der Verwendung von Reagenzlösungen besitzen. Die Verwendung trägerfixierter Enzyme an Stelle der sehr unbeständigen Enzymlösung dürfte hier zweifellos einen Fortschritt bringen, doch stehen diese zur Zeit noch nicht allgemein und in geeigneter Form zur Verfügung.

Die Tendenz bei der Entwicklung neuer Geräte für den Nachweis von Luftverunreinigungen geht auf eine intensive Verschiebung in Richtung auf physikalische Meßprinzipien, speziell auf optische Geräte hin, die auf der Infrarot- und der Raman-Spektroskopie aufgebaut sind. Diese Geräte sind zwar im Vergleich zu den auf chemischen oder biochemischen Meßprinzipien beruhenden Geräten im allgemeinen komplizierter im Aufbau und kostspieliger, haben aber

unter anderem den wesentlichen Vorzug, daß mit den modernsten Typen das Messen von Giftstoffkonzentrationen in größerer Entfernung vom Gerät möglich ist. Einige Prototypen derartiger Geräte sind für die Erfassung von Luftverunreinigungen im zivilen und militärischen Sektor bereits im Einsatz.

Das starke Interesse an billigen und handlichen automatischen Geräten für den Nachweis von Kampfstoffen in der Luft hat die Entwicklung einiger Geräte gefördert, die auf physikalisch-chemischen Meßprinzipien beruhen, wie dies beispielsweise elektrochemische Meßwertwandler und die Flammenionisationsdetektoren sind.

Am Beginn einer zweifellos perspektivreichen Entwicklung stehen Gerätesysteme, die biologische Prinzipien, zum Beispiel den Mechanismus des Geruchssinns, für die Erfassung von Luftverunreinigungen nutzen.

Die Geräte müssen in der Lage sein, sowohl plötzlich auftretende hohe Konzentrationen, die in kürzester Zeit zu tödlichen Vergiftungen führen, sofort zu signalisieren, als auch beim Auftreten schwacher Konzentrationen, die erst nach längerer Exposition Vergiftungen auslösen, zu warnen, bevor diese Expositionszeit erreicht wird. An Hand der Empfindlichkeit des von der amerikanischen Armee entwickelten Nervengasanzeigers vom Typ E 21 soll die Beziehung zwischen der Toxizität, ausgedrückt durch das Produkt aus Konzentration und Expositionszeit, und der notwendigen Empfindlichkeit näher erläutert werden. Die Empfindlichkeit dieses Geräts wird mit
10^{-4} mg Sarin je Liter nach 2 bis 3 min und
0,01 mg Sarin je Liter nach 5 s
angegeben. Da bei Sarin eine Konzentration von etwa 10^{-3} mg · min · l^{-1} eine leichte Vergiftung, von etwa 0,04 mg · min · l^{-1} eine schwere bis tödliche Vergiftung bewirkt, ist ersichtlich, daß die Empfindlichkeit des Geräts eine rechtzeitige Warnung vor Sarindämpfen nur im Sinne eines Schutzes vor schweren Vergiftungen gestattet. Bei dem toxischeren Soman werden Vergiftungen bereits durch $5 \cdot 10^{-4}$ mg · min · l^{-1}, schwere bis tödliche Vergiftungen durch 0,02 mg · min · l^{-1} bewirkt. Da die Empfindlichkeit des Geräts für Sarin und Soman als gleich anzunehmen ist, kann im Fall des Somans von einer rechtzeitigen Warnung nicht mehr gesprochen werden. Das ist insbesondere wichtig hinsichtlich der Warnung vor Konzentrationen, die zu leichten Vergiftungen führen, die immerhin mit einer längeren Gefechtsunfähigkeit gleichzusetzen sind. Die bei einem Überfall mit chemischen Kampfstoffen innerhalb äußerst kurzer Zeit erreichten Konzentrationen werden durch das genannte Gerät und analoge Typen sofort angezeigt. Es ist mehr eine Frage der Zeit, die zum Anlegen der Schutzausrüstung benötigt wird, in welchem Maß im Zentrum des Überfalls und in der Abzugrichtung der Kampfstoffwolke Verluste auftreten.

32.3.1. Geräte nach dem chemischen Prinzip

Die bekannten Geräte für den Nachweis der phosphorhaltigen Kampfstoffe beruhen auf der kolorimetrischen oder fluorometrischen Auswertung der SCHÖNEMANN-Reaktion (vgl. Abschn. 28.1.1.). Von der amerikanischen Armee wurde der Nervengasdetektor E 21 [28] entwickelt, den das Bild 32.7 zeigt. Bei diesem Gerät wird ein Papierstreifen periodisch in einem konstanten Zeitabstand von 5 min mit einem Reagens befeuchtet und durch einen Nachweiskopf transportiert. Die Reagenzlösung enthält o-Dianisidindihydrochlorid und Natriumpyrophosphatperoxid, hat einen pH-Wert von 9,0 und ist etwa 24 h beständig. Sie wird durch eine mit dem Papiertransport gekoppelte Dosierpumpe auf das Papierband gegeben, durch das danach die vergiftete Luft gesaugt wird. Die Anwesenheit phosphorhaltiger Kampfstoffe bewirkt eine Rotfärbung des Papiers. Im Nachweiskopf befinden sich zwei Photozellen, von denen die eine die Reflektion des durch eine 6-V-Glühbirne angestrahlten Papierbands nach dem Befeuchten mit der Reagenzlösung, die andere die Reflektion nach dem Durchsaugen

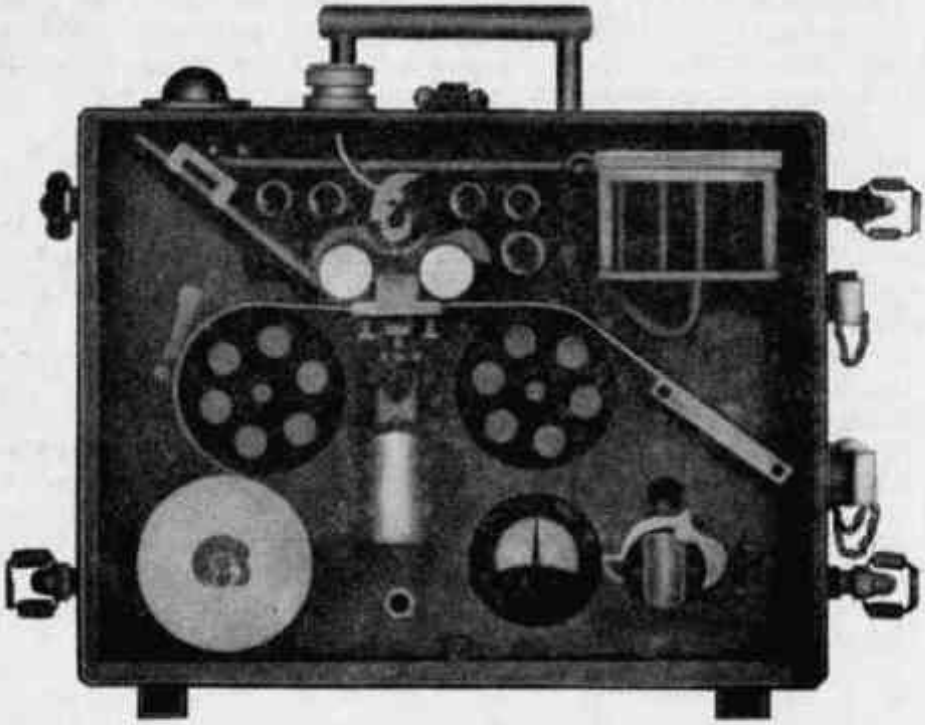


Bild 32.7 Automatischer Nervengasanzeiger E 21 – Vorderansicht nach Entfernen der vorderen Kofferplatte

der Luft mißt. Eine Rotfärbung bewirkt eine Störung des Gleichgewichts der von beiden Photozellen gelieferten Ströme. Der Differenzstrom löst über ein Verstärkersystem ein akustisches und ein optisches Warnsignal aus. Das Gerät ist in einem spritzwasserdichten Aluminiumgehäuse mit den Abmessungen 430 mm × 400 mm × 175 mm untergebracht. Der 19 W betragende Energiebedarf des Geräts wird von einer 24-V-Batterie oder einem Netzanschlußgerät mit Gleichrichter geliefert. Das Gerät arbeitet 12 h ohne Unterbrechung; danach sind das Papierband und die Reagenzlösung zu erneuern, und die Batterie muß durch eine frisch aufgeladene ersetzt werden.

Der normale Temperaturbereich, in dem das Gerät einwandfrei arbeitet, liegt zwischen 0 bis 38 °C. Bei Zusatz von Isopropanol als Gefrierschutzmittel zur Reagenzlösung erweitert sich der Bereich bis −18 °C. Die Weiterentwicklung dieses Gerätetyps hat die Bezeichnung E 41. Das Gehäuse ist wärmeisoliert, wodurch sich der Arbeitsbereich auf −30 °C bis +38 °C erweitert. Durch die Verwendung miniaturisierter Bauteile und Transistorisierung des Verstärkers wurde der Energiebedarf erheblich verringert, und das Gerät arbeitet 24 h ohne Unterbrechung.

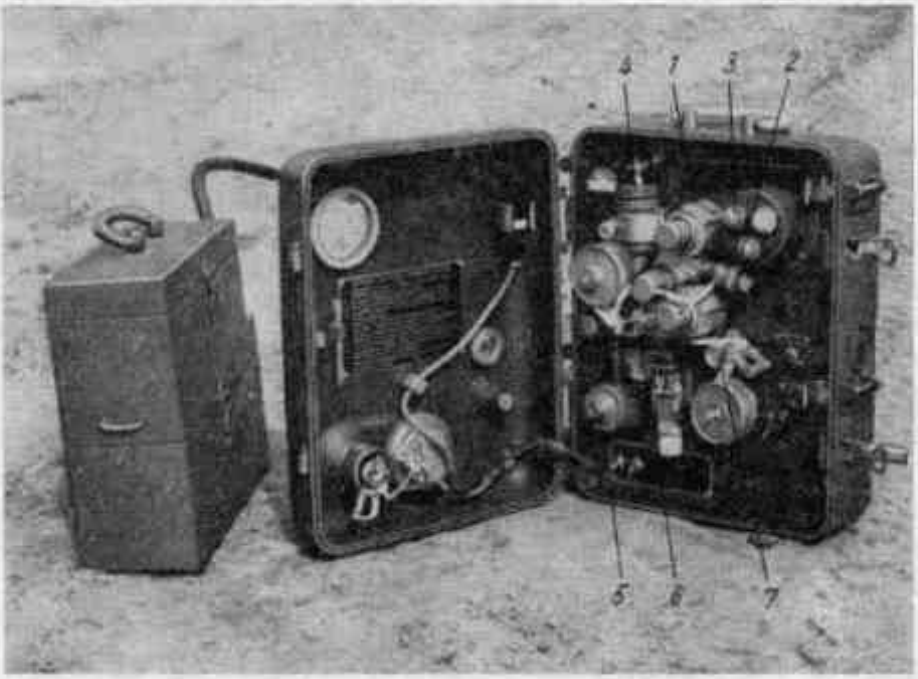


Bild 32.8 Innenansicht des automatischen Kampfstoffanzeigers GSP 1 M (Vorderseite der Instrumententafel)
1 – Fotozellenblock; 2 – Blendeneinstellung; 3 – Signalblock; 4 – Tropfer; 5 – Luftreinigungsanlage; 6 – Schieber für Lichtfilter; 7 – Bandtransporteur

Gleichfalls auf der fotoelektrischen Auswertung der SCHÖNEMANN-Reaktion aufgebaut ist der in der Ausrüstung der sozialistischen Armeen befindliche automatische Kampfstoffanzeiger GSP1M. Er dient zur ständigen Kontrolle der Luft auf die Vergiftung mit phosphororganischen Kampfstoffen vom Typ des Sarins und löst bei Anwesenheit dieser Kampfstoffe ein akustisches und ein optisches Warnsignal aus. Das Schema des Luftdurchganges zeigt das Bild 32.9.

Mit Hilfe einer Rotationspumpe werden 1,5 l Luft pro Minute durch das aus einem Tropfer periodisch mit der Reagenzlösung getränkte Indikatorband gesaugt. Enthält die durchgesaugte Luft phosphororganische Kampfstoffe vom Typ Sarin, bildet sich auf dem Indikatorband ein Farbfleck. Die Farbveränderung wird durch Fotoelemente festgestellt und über ein Relaissystem automatisch in Schall- und Lichtsignale umgewandelt. Das Licht der Glühlampe fällt auf ein Vergleichsfotoelement, dessen Empfindlichkeit fest eingestellt ist, und auf das Indikatorband, von dem aus es zum Arbeitsfotoelement reflektiert wird. Eine Luftreinigungsanlage beseitigt Staubteilchen und störende Luftverunreinigungen durch eine Chlorierpatrone und ein Filter. Der Anzeiger ist in einem staub- und spritzwasserdichten Gehäuse untergebracht und wiegt ohne Energiequelle 10 kg. Die Energieversorgung erfolgt durch einen Akkumulatorensatz. Nach 8 h ununterbrochenem Betrieb ist die Batterie durch eine frisch aufgeladene zu ersetzen; gleichzeitig ist der Tropfer mit frischer Reagenzlösung zu füllen und ein neues Indikatorband einzusetzen. Die Betriebsbereitschaft des GSP1M ist im Temperaturbereich von −30 bis +40 °C gewährleistet.

Mit der Entwicklung der automatischen Kampfstoffanzeiger, die nach einem elektrochemischen physikalischen oder biochemischen Prinzip arbeiten, verlieren die auf der kolorimetrischen, Auswertung eines chemischen Naßverfahrens aufgebauten Anzeiger an Bedeutung.

Vornehmlich für die Luftüberwachung in Kampfstoffproduktionsbetrieben und Munitionsdepots wurden von der amerikanischen Armee einige Typen von Nervengasanzeigern entwickelt, die die empfindlichere Fluoreszenzmodifikation der SCHÖNEMANN-Reaktion benutzen [273]. Das Prinzip einer solchen Luftüberwachungsanlage zeigt Bild 32.10. Da die fertige Reagenzlösung von nur geringer Beständigkeit ist, werden zwei getrennte Lösungen erst unmittelbar vor der Verwendung automatisch im Gerät gemischt. Die Lösung I enthält 10 g

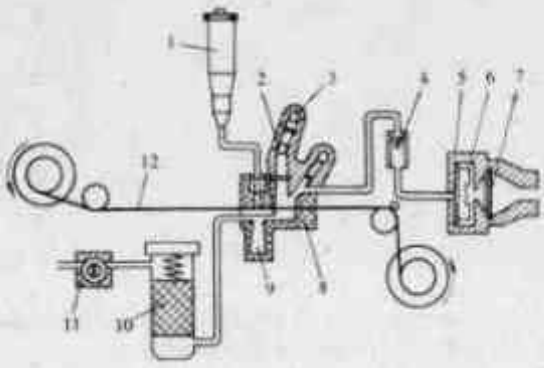
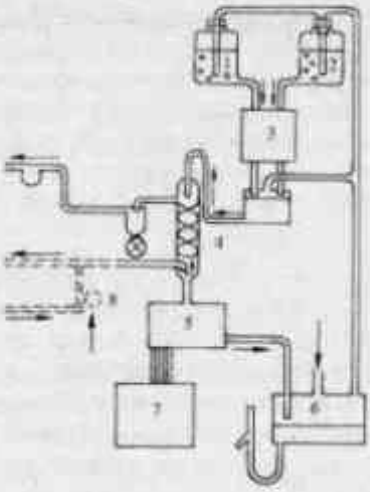


Bild 32.9
Schema des Luftdurchgangs durch den automatischen Kampfstoffanzeiger GSP 1 M
1 – Tropfer; 2 – Lichtquelle; 3 – Fotozellen; 4 – Strömungsmesser; 5 – Luftreinigungsanlage; 6 – Chlorierpatrone; 7 – Filter PDF 1; 8 – Reaktionskammer; 9 – Sammelgefäß; 10 – Filter; 11 – Rotationspumpe; 12 – Indikatorband



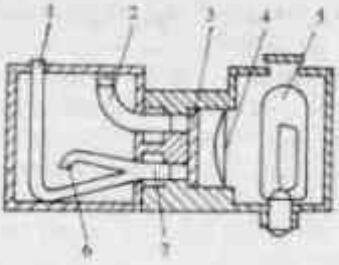


Bild 32.11 Meßzelle des Fluoreszenzfotometers
1 – Reagenzzufluß; 2 – Vergleichsküvette;
3 – Filter; 4 – Kondensator; 5 – UV-Lampe;
6 – Reagenzabfluß; 7 – Meßküvette

Bild 32.10 Prinzip einer Luftüberwachungsanlage

Borax und 12 g Natriumkarbonat gelöst in 1000 ml Wasser, 150 ml Isopropanol und 100 ml Azeton, Lösung 2 besteht aus 3,5 ml 13,3%igem Wasserstoffperoxid in 1000 ml Wasser und 250 ml Isopropanol. Gleiche Teile beider Lösungen aus den Behältern (1 und 2) strömen unter konstantem Druck durch zwei Kapillaren, die sich im Thermostaten (3) befinden, in den Mischbehälter (4). Die Mischung hat einen pH-Wert von 10,7 und nimmt beim Durchfließen durch die Absorptionskolonne 5 aus der entgegengesetzt strömenden Luft die Nervengase auf, danach gelangt sie durch die Meßzelle des Fluoreszenzphotometers 6 (Bild 32.11) in den Sammelbehälter 7.

Das Fluoreszenzlicht des bei Anwesenheit von Nervengasen gebildeten Indoxyls fällt rechtwinklig zu dem anregenden Lichtstrahl auf einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) und löst das Signal aus. Eine robustere Bauart dieses Geräts B17 wurde unter der Bezeichnung B 25 für den stationären Feldgebrauch entwickelt und besteht aus zwei Teilen. Ein Teil enthält die Pumpen, die Reagenzlösungen, das Photometer und den SEV, der andere Teil die Energiequelle, die elektrische Steuereinrichtung und die Warnvorrichtung. Eine weitere Vervollkommnung dieses Gerätetyps ist der Gasanalysator B38, der für den Gebrauch in Laboratorien entwickelt wurde. Er hat eine verbesserte Einrichtung zur Luftprobennahme unter verschiedenen Drücken und enthält in einer Küvette eine Chininsulfatlösung als Fluoreszenzstandard. Bei einer Änderung der Intensität der Fluoreszenz in der Meßzelle wird im Anodenstromkreis des SEV eine Wechselspannung erzeugt, die über einen Verstärker und Hilfsmotor eine Blende so lange betätigt, bis das Gleichgewicht zwischen Meß- und Vergleichszelle wieder eingestellt ist. Die Veränderung der Blende ist dann ein Maß für die Nervengaskonzentration. Die Empfindlichkeit des Geräts B38 kann auf 0,01 µg/l geschätzt werden.

32.3.2. Geräte nach dem physikalisch-chemischen Prinzip

Der Prototyp für die nach einem physikalisch-chemischen Meßprinzip arbeitenden automatischen Kampfstoffanzeiger ist das Standardwarngerät XM8 der amerikani-

schen Armee zum Nachweis und zur Warnung beim Auftreten phosphororganischer Kampfstoffe in der Atmosphäre. Sein niedriges Gewicht von weniger als 7 kg, die geringen Abmessungen, seine Robustheit und insbesondere die ohne besondere Kenntnisse durchführbare Wartung gestatten den feldmäßigen Einsatz auf unterer Ebene. Das Gerät ist in einem Temperaturbereich von −40 bis +50 °C funktionsfähig und arbeitet ohne Batteriewechsel mindestens 12 h bei 7 °C und etwa 96 h bei 20 °C. Durch den Anschluß einer Fernanzeigevorrichtung XM42 über ein Feldtelefonkabel kann das Warnsignal bis zu 400 m vom Detektor entfernt ausgelöst werden.

Das Hauptteil des Warnsystems XM8 ist das Detektorgerät XM43 mit einer elektrochemischen Zelle, die nach dem Prinzip der spontanen Hydrolyse arbeitet [299, 300]. Das Ruhepotential dieses elektrochemischen Elementes erhöht sich bei der Einwirkung der phosphororganischen Kampfstoffe und löst nach entsprechender Verstärkung ein akustisches Warnsignal aus. Die Wirkung der Kampfstoffe als Auslöser der Potentialänderung beruht darauf, daß die in der elektrochemischen Zelle enthaltenen Reagenzien ähnlich spezifisch wie bei der Schönemann-Reaktion nur bei Anwesenheit der phosphororganischen Kampfstoffe in Wechselwirkung treten. Es werden Luftkonzentrationen der Kampfstoffe angezeigt, die noch nicht tödlich wirken; auf Rauch, Staub oder Auspuffgase reagiert der Detektor nicht.

Die innere oder spontane Elektrolyse ist eine an sich bekannte elektrochemische Analysenmethode. Sie wird zur Bestimmung von Spurenmetallen benutzt, indem eine elektrolytische Abscheidung ohne Anlegen einer äußeren Stromquelle dadurch bewirkt wird, daß als Anode ein unedleres Metall als das zu bestimmende verwendet wird. Die Kathode ist eine Platinelektrode. Beide Elektroden werden über ein Amperemeter verbunden. Durch die beiden Metalle bildet sich ein galvanisches Element, wobei das edlere Metall sich an der Kathode abscheidet und das unedlere in Lösung geht. Damit die zu bestimmende Lösung nicht mit der Anode in Berührung kommt, wird diese durch eine Membran gegenüber der Lösung abgeschirmt.

In einem amerikanischen Patent wird ein Detektor zum Nachweis von Kampfstoffen in der Atmosphäre beschrieben, der ein Beispiel der Anwendung des Prinzips der spontanen Hydrolyse darstellt [285]. Kathode und Anode der elektrochemischen Zelle dieses Gerätes bestehen aus einer für Flüssigkeiten undurchlässigen, für Gase aber durchlässigen Polymermembran, die auf einer Seite mit einer katalytischen Schicht überzogen ist. Der Detektor ist so konstruiert, daß die katalytischen Schichten von Kathode und Anode in Berührung mit dem Elektrolyten der Zelle stehen und die hydrophobe Polymermembran Kontakt mit der Atmosphäre hat. Das Membranmaterial ist Polytetrafluoräthylen. Die katalytische Schicht der Kathode ist elektrochemisch aktiv dem Sauerstoff der Umgebung und invariant gegenüber dem nachzuweisenden Giftstoff. Sie besteht aus einer Mischung von Platinschwarz und Polytetrafluoräthylenteilchen, die gleichmäßig auf die Membran aufgetragen und in die zur Erhöhung der Leitfähigkeit ein Nickeldrahtsieb eingepreßt ist. Die katalytische Schicht der Anode besteht aus einem Stoff, der mit dem Kampfstoff reagiert. Im speziellen Falle besteht die Schicht aus einer Mischung von Silber- und Polytetrafluoräthylenteilchen mit einem eingepreßten Silberdrahtsieb. Kathode und Anode sind über ein Strommeßgerät mit Verstärker verbunden.

Durch Wahl geeigneter Elektrolyten kann der Detektor dem nachzuweisenden Giftstoff angepaßt werden. Wird zum Beispiel als Elektrolyt eine wäßrige Alkalihydroxidlösung benutzt und tritt in der an der Zelle vorbeigeleiteten Luft Zyanwasserstoff auf, so führen folgende Vorgänge zur Auslösung des Warnsignals. Der Zyanwasserstoff diffundiert durch die Membran in den Elektrolyten, und es bilden sich Zyanidionen, die mit dem Silber der Anode reagieren. Diese Korrosion der Anode bewirkt eine spontane Elektrolyse, wobei Elektronen von der Anode zur Kathode wandern, wo der Stromfluß durch die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff unter Bildung von Hydroxidionen abgeschlossen wird. Das von der elektrochemischen Zelle erzeugte Signal wird elektronisch verstärkt und löst das akustische oder optische Warnsignal aus. Bekanntlich reagieren die phosphororganischen Kampfstoffe vom Typ des Sarins in alkalischer Lösung außerordentlich schnell mit verschiedenen Oximen, wobei unter anderem Alkalizyanid gebildet wird.
Bei Verwendung einer Elektrolytlösung, die ein Oxim enthält, beispielsweise Isonitrosobenzoylazeton, führt das Auftreten phosphororganischer Kampfstoffe in der angesaugten Luft sofort zur Bildung von Zyanidionen und damit zum Ablauf der elektrochemischen Reaktion

$$Ag + 2\,CN^{\ominus} \rightarrow Ag(CN)_2^{\ominus}$$

an der Silberelektrode. Im XM43 bewirkt jede Änderung der Zyanidionenkonzentration um eine Zehnerpotenz eine Potentialänderung um 120 mV, wodurch die Anzeige niedriger Konzentrationen bis herunter zu 2 bis $4 \cdot 10^{-4}$ Milligramm phosphororganischen Kampfstoffs je Liter Luft möglich ist.
Phosphorhaltige Kampfstoffe vom Typ VX reagieren nicht mit dem Oxim. Ihre Anzeige wird ermöglicht, indem sie in einem vorgeschalteten Filter, das mit Silbernitrat und Kaliumfluorid imprägniert ist, in Fluorphosphonsäureester vom Typ des Sarin umgewandelt werden [330].

Ein einfaches und robustes, andererseits selektives und empfindliches System zum Nachweis phosphororganischer Luftverunreinigungen beruht auf der Verwendung beschichteter piezoelektrischer Kristalldetektoren. Diese Detektoren bestehen aus schwingenden Quarzkristallen, die mit einem Substrat überzogen sind, das selektiv und reversibel phosphororganische Verbindungen aus der Luft adsorbiert. Die Schwingungsfrequenz der beschichteten Kristalle ändert sich in Abhängigkeit vom Gewicht des adsorbierten Stoffes, so daß die Konzentration der Luftverunreinigung gemessen werden kann, indem man die Veränderung der Schwingungsfrequenz des Kristalls mißt. Geeignet zeigten sich Quarzkristalle mit einer Grundfrequenz von 9 MHz, die mit dem Kobaltkomplex von Isonitrosobenzoylazeton überzogen waren [331]. Mit diesem Detektor konnten verschiedene organische Phosphorverbindungen bis zu Konzentrationen unter 10 ppb nachgewiesen werden.

32.3.3. Geräte nach dem physikalischen Prinzip

Mit der Hilfe konventioneller optischer Spektrometer können gasförmige Luftverunreinigungen erfaßt werden, indem die Dämpfung der Energie einer Ultraviolett- oder Infrarotstrahlung bei einer vom Verunreinigungsstoff stark absorbierten Wellen-

länge gemessen wird. Die Dämpfung wird dann mit der einer benachbarten Wellenlänge verglichen, bei der die Absorption ein Minimum aufweist. Das Problem der hohen Störanfälligkeit dieses Meßprinzips wurde in der weiteren Entwicklung dergestalt gelöst, daß ein vollständiges Absorptionsspektrum der Probe innerhalb eines geeigneten Wellenlängenbereiches aufgenommen und mit dem einer Standardprobe des zu bestimmenden Verunreinigungsstoffes verglichen (korreliert) wird. Die Korrelationsspektrometer werden in zwei Gruppen unterteilt, und zwar je nachdem, ob das Spektrum des einfallenden Lichtes vor dem Vergleich gestreut wird oder nicht. Ein typisches dispergierendes Korrelationsspektrometer im Ultravioletbereich («COSPEC-Spektrometer») ist wie folgt aufgebaut: Das von der Sonne oder einer Xenonlichtbogenlampe einfallende Licht wird mit einem Teleskop gesammelt, mit einem Gitter gestreut und auf einer Austrittsmaske gebündelt. Diese Maske ist eine fotografische Reproduktion des Absorptionsspektrums des Verunreinigungsstoffes, geätzt in eine Aluminiumschicht auf durchsichtigem Quarz. Zum Vergleich läßt man das Spektrum des einfallenden Lichtes über die Maske oszillieren und mißt die Intensität des durchgelassenen Lichtes mit einem Fotodetektor. Wenn sich der Verunreinigungsstoff in der Luft befindet, schwankt die Intensität des durchgelassenen Lichtes bei der Oszillationsfrequenz; die Größe der Schwankung ist der Konzentration des Verunreinigungsstoffes proportional.

UV-Korrelationsspektrometer sind hochspezifisch und klein in den Abmessungen. Ihre Anwendung wird aber dadurch beschränkt, daß nur wenige Verunreinigungsstoffe ausgeprägte ultraviolette Spektren haben. Dagegen besitzen alle Verunreinigungsstoffe ein Infrarotspektrum. Die geringere Empfindlichkeit der Infrarotdetektoren erfordert aber entweder einen höheren Durchsatz der einfallenden Strahlung oder eine höhere Leistung der Strahlungsquelle.

Bei nichtdispergierenden Spektrometern wird der höhere Durchsatz durch den Wegfall der für die Streuung erforderlichen schmalen Eintrittsspalte erreicht. Dadurch kann eine größere Lichtmenge in das Instrument eintreten, und das gesamte Spektrum läßt sich auf den Detektor fokussieren.

Die Korrelation wird bei nichtdispergierenden Geräten meist mit Hilfe einer mit der zu messenden Luftverunreinigung gefüllten Zelle vorgenommen. Das einfallende Licht geht abwechselnd durch diese als Filter wirkende Zelle und eine durchlässige Zelle zum Detektor. Durch die Schwankungen des durchgelassenen Lichtes werden dann Anwesenheit und Konzentration des Verunreinigungsstoffes erkannt.

Für die Entwicklung von Geräten zur Luftüberwachung, die auf der Grundlage der Absorption infraroter Strahlung arbeiten, ist das Vorhandensein eines sogenannten Fensters für Infrarotstrahlung in der Atmosphäre von großer Bedeutung. Dieses «Fenster» liegt im Spektralbereich von 8 bis 13 μm; bei Nebel wird es auf den Bereich von 9 bis 11 μm eingeengt. In diesem Bereich liegen keine störenden Absorptionsbanden der in der Luft unter normalen Verhältnissen enthaltenen Gase und Dämpfe vor, wobei insbesondere Kohlendioxid und Wasserdampf zu beachten wären. Eine mögliche Störquelle ist durch Ozon gegeben, das nach atmosphärischen Entladungen und Stürmen

vorhanden ist und eine intensive Absorption bei einer Wellenlänge von 9,6 µm zeigt.
Die für phosphororganische Kampfstoffe charakteristische und intensive Absorption bei einer Wellenlänge von 9,8 µm ist für die spektrometrische Identifizierung und Messung dieser Giftstoffe in der Atmosphäre besonders geeignet. Als Bezugswellenlänge, bei der die Absorption vernachlässigbar klein ist, kann die Wellenlänge von 9,0 µm verwendet werden. Es ist vorteilhaft, wenn die Meß- und die Bezugswellenlänge dicht beieinander liegen, so daß sie im wesentlichen im gleichen Maße von den atmosphärischen und den anderen äußeren Bedingungen beeinflußt werden.

Unter der Bezeichnung LOPAIR (Abkürzung für «long path infrared») wurde von der amerikanischen Armee ein Warngerät für das Auftreten von Dämpfen chemischer Kampfstoffe in der Atmosphäre entwickelt. Das Gerät besteht aus einer Quelle für infrarote Strahlung (Nernst-Lampe) und einem Detektor, die zusammen auf einem Stativ montiert sind, sowie einem Reflektor, der in etwa 400 m Entfernung aufgestellt wird. Die gesamte Strahlenbahn zwischen den beiden Teilen des Gerätes dient also als überdimensionale «Küvette» für das Probengas. Drei verschiedene Meßwellenlängen und die Bezugswellenlängen in dem atmosphärischen «Fenster»bereich von 8 bis 13 µm werden mit Hilfe eines rotierenden Filterrades überwacht. Durch entsprechende Wahl der Filter kann jede Verunreinigung erfaßt werden, die Absorptionsbanden in diesem Spektralbereich besitzt. Der Nachweis phosphororganischer Kampfstoffe soll mit diesem Gerät bis zu Konzentrationen weit unterhalb 1 ppm möglich sein. Geraten undurchsichtige Gegenstände in den Strahlengang, so wird ein signalloser Zustand ausgelöst, der automatisch wieder aufgehoben wird, sobald der Weg des Strahles wieder frei ist.
Ein sogenanntes passives Lopairgerät arbeitet ohne aktive Infrarotquelle und benutzt die Infrarotstrahlung, die von natürlichen Gegenständen im Gelände ausgeht als Strahlungsquelle. Das Gerät enthält einen Zerhacker, den Monochromator und den Detektor und ist zur Überwachung von Luftstrecken bis zu mehreren Kilometern Länge auf das Auftreten phosphororganischer Kampfstoffe geeignet.

Einen enormen Fortschritt bei der Weiterentwicklung der Spektrometer zur Messung von Luftverunreinigungen haben die Laser bewirkt. Die enge Spektralbreite und die hohe Intensität der Laserstrahlung erlauben in Verbindung mit der konventionellen Spektrometrie eine außerordentlich hohe Auflösung. Das ist dann von Bedeutung, wenn die Verunreinigungsstoffe in ihrer chemischen Struktur kompliziert sind oder im Gemisch vorliegen und die interessierenden Absorptionsbanden der Moleküle so dicht nebeneinander liegen, daß sie durch den Doppler-Effekt verdeckt sind und mit bisherigen optischen Methoden nicht entschlüsselt werden konnten. Weiterhin bietet die geringe Divergenz der Laserstrahlung und ihre Fähigkeit, große Energiemengen über weite Entfernungen zu übertragen, die Möglichkeit der Konzentrationsmessung auf langen Wegstrecken. Selbst bei hohen Entfernungen von der Strahlungsquelle bleibt der Durchmesser des Strahles verhältnismäßig klein, und Reflektor und Aufnahmeteleskop können in vertretbaren Größen gehalten werden. Die vom Reflektor zurückgeworfene Strahlungsenergie ist ungleich höher als bei den bisherigen konven-

tionellen Infrarotstrahlungsquellen, und es ergibt sich ein hohes Verhältnis zwischen Signal und Rauschen. Die Anzeigeempfindlichkeit der mit einem Laser als Strahlungsquelle arbeitenden Geräte ist deshalb höher, weil selbst eine sehr geringe Absorption einer analytischen Wellenlänge durch einen Giftstoff auf dem Strahlungswege eine wesentliche Verringerung der Intensität dieser Wellenlänge ergibt.
Der Einsatz der Laser in der spektroskopischen Messung von Luftverunreinigungen wurde aber bisher dadurch begrenzt, daß die Frequenz der emittierten Strahlung festliegt. Die nicht abstimmbaren Laser können also nur dann verwendet werden, wenn eine Emissionswellenlänge der Laserstrahlung zufällig mit einer typischen Absorptionswellenlänge des Verunreinigungsstoffes übereinstimmt. Auf der Auswahl geeigneter Wellenlängen aus den mehr als 70 Emissionswellenlängen, die in der Strahlung eines Isotopen-CO_2-Lasers enthalten sind, beruht das ILAMS-Gerät (Abkürzung von englisch «Infrarot-Laser-Atmosphären-Überwachungssystem»). Maximal 8 bis 12 Wellenlängen im Bereich von 8 bis 12 µm werden mit Hilfe eines komplizierten Filtersystems ausgewählt und von einem entfernt angebrachten Reflektor zum Detektor zurückgeworfen. Das Gerät kann zum Beispiel eine durchschnittliche Konzentration von 0,002 mg Äthylen/l über eine Strecke von 6000 m nachweisen, wobei keinerlei Störung durch Regen, Nebel und dergleichen auftritt. Von der amerikanischen Armee wird ein derartiges Gerät für den Nachweis von Kampfstoffdämpfen benutzt.

Die ideale Strahlungsquelle für die spektroskopische Fernüberwachung auf Luftverunreinigungen stellt der abstimmbare Laser im infraroten Spektralbereich dar. Mehrere aussichtsreiche Lösungswege für abstimmbare Laser wurden bearbeitet und zum Nachweis von Luftverunreinigungen experimentell eingesetzt. Von Hinkley und Kelley [282] wurden Diodenlaser entwickelt, die relativ einfach im Aufbau sind und mehrere Möglichkeiten der Abstimmung bieten. Diodenlaser sind Halbleiterkristalle, die so verarbeitet sind, daß die eine Seite ein n-Halbleiter ist, wo Elektronen den Strom leiten, während die andere Seite p-leitend ist und der Strom durch die Leerstellen geleitet wird. Bei Einwirken eines Stromes erfolgt an der Grenzfläche wieder Vereinigung von Elektronen und Leerstellen, wobei Licht ausgesendet wird.
Es wurde festgestellt, daß Blei-Zinn-Tellurid-Dioden ($Pb_{1-x}Sn_xTe$) derart ausgeführt werden können, daß sie eine Strahlung mit beliebiger Wellenlänge zwischen 6,5 m und $32 \cdot 10^{-6}$ m abgeben, indem man die relativen stöchiometrischen Konzentrationen von Blei und Zinn verändert. Außerdem läßt sich die Emissionswellenlänge eines solchen Diodenlasers über mehrere Wellenzahlen verändern, indem ein Druck, ein äußeres Magnetfeld oder eine Veränderung des angelegten Stromes angewendet wird. Durch Kombination mehrerer Diodenlaser in einem Instrument ist eine Abstimmung über einen breiteren Spektralbereich möglich.

Besondere Bedeutung hat das Laser-Lidar-Verfahren in Verbindung mit der Raman-Spektroskopie. Das Wort Lidar ist aus der Abkürzung von «Light detection and ranging» entstanden und bedeutet sinngemäß etwa Lichtmeßverfahren. Es beruht analog dem Radar-Verfahren auf der Messung der Zeitdifferenz zwischen einem ausgesendeten und an einem Medium reflektierten und wieder aufgefangenen Signal, wobei als Signalträger beim Lidar Licht benutzt wird. Das schon länger bekannte Ver-

fahren wurde nach der Entwicklung entsprechend leistungsstarker Impulslaser zum Beispiel zum exakten Vermessen der Entfernung Erde–Mond benutzt. Die Grundlage für die Luftüberwachung mit dem Lidar-Verfahren ist die Tatsache, daß alle in der Strahlungsrichtung in der Atmosphäre befindlichen Partikel, zum Beispiel Aerosole und Rauche, reflektierend beziehungsweise streuend wirken und die von ihnen zum Empfänger zurückgeworfene oder gestreute Strahlung hinsichtlich Richtung, Entfernung, Intensität, Verlauf oder Frequenzverschiebung gemessen und ausgewertet werden kann.

Es ist nicht möglich, zu unterscheiden, ob die Streuung von Teilchen oder einem Gas oder voneinander verschiedenen Gasen herrührt, da das Streulicht die gleiche Wellenlänge wie das ausgesandte Licht hat, unabhängig von der Art des streuenden Verunreinigungsstoffes. Um die Art der erfaßten Verunreinigung zu bestimmen, ist die Messung einer molekülspezifischen Größe erforderlich. Dies geschah durch Ausnutzung des Raman-Effektes. Der Raman-Effekt ist die nichtelastische Streuung von Licht an Molekülen, wobei die Wellenlänge des Streulichtes zu höheren Werten gegenüber der des Primärlichtes verschoben wird. Der Wert der Verschiebung entspricht der Energie, die beim Streuprozeß vom Molekül aufgenommen wird und ist abhängig von der Molekülart. Somit wird durch die Wellenlängenverschiebung die Art der Luftverunreinigung identifiziert, während die Intensität des rückgestreuten Lichtes proportional der Konzentration des erfaßten Verunreinigungsstoffes ist. Die Vorteile der Raman-Spektroskopie für die Luftüberwachung sind hohe Spezifität und geringe Empfindlichkeit gegenüber Störungen. Hinzu kommt, daß keine Übereinstimmung zwischen der Laseremissionswellenlänge und der Absorptionswellenlänge des Verunreinigungsstoffes bestehen muß, da das Licht jeder beliebigen Wellenlänge eine Raman-Streuung für alle Stoffe erzeugt. Ein nicht unerhebliches Problem besteht jedoch bei der Raman-Spektroskopie. Durch die Raman-Streuung wird nur eine sehr kleine Strahlungsmenge zurückgeworfen, die weniger als 1 % der primär abgestrahlten Energie beträgt. Es werden also einmal sehr hohe Anforderungen an die Lichtsammelsysteme und die Detektoren gestellt, zum anderen sind sehr starke Laser erforderlich, die im Wellenlängenbereich von 300–400 nm emittieren. In diesem Bereich ist die Intensität des rückgestreuten Lichtes besonders hoch.

Den prinzipiellen Aufbau eines Raman-Lidar-Gerätes zeigt das Bild 32.12. Durch ein Filtersystem in der Empfängeranordnung wird die gleichzeitige Registrierung verschiedener ramanverschobener Wellenlängen und damit die Messung verschiedener Verunreinigungsstoffe ermöglicht.

Im Edgewood-Arsenal, dem Forschungszentrum für chemische Waffen der amerikanischen Armee, wurde auf dieser Grundlage ein Gerät entwickelt und für den Nachweis der phosphororganischen Kampfstoffe erprobt. Über das Sendeteleskop wird die 100 MW starke monochromatische UV-Strahlung eines Impuls-Rubin-Lasers mit einer Impulsdauer von 30 Nanosekunden abgestrahlt. Das Gerät ist für die Analyse von Wolken aus festen und flüssigen Aerosolen und von anorganischen und organischen Stoffen im Dampfzustand geeignet; es soll über eine Entfernung von 250 m die Messung von Konzentrationen phosphorhaltiger Giftstoffe bis zu unteren Grenzwerten von 0,02 ppm gestatten.

Während die auf der Anwendung der Molekülspektroskopie beruhenden Geräte eine hohe Spezifität bei der Anzeige von Luftverunreinigungen erreichen, wurde interessanter-

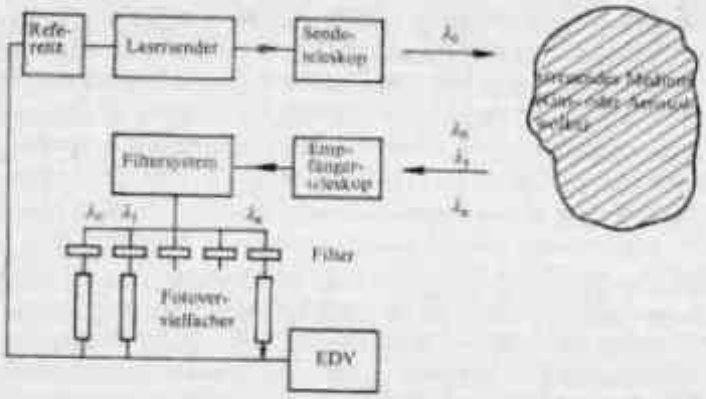


Bild 32.12 Aufbau einer Luftüberwachungsanlage nach dem Raman-Lidar-Prinzip

weise von den schwedischen Streitkräften für die Entwicklung eines automatischen Kampfstoffanzeigers ein völlig unspezifisches Meßprinzip benutzt [284]. Die Entwickler vertreten die Meinung, daß nach dem Auslösen des Warnsignals, dem Aufsetzen der Schutzmasken und dem Ergreifen anderer Schutzmaßnahmen das Vorhandensein chemischer Kampfstoffe mit Hilfe der Indikatorröhrchen bestätigt oder festgestellt werden kann, oder daß es blinder Alarm war. Das auf der Grundlage des von der Gaschromatografie bekannten Flammenionisationsdetektors aufgebaute Gerät zeigt alle in der Prüfluft auftretenden organischen Stoffe, neben den Kampfstoffen also auch beispielsweise Benzindämpfe, durch ein Warnsignal an. Die Wirkungsweise des Geräts beruht darauf, daß beim Verbrennen eines beliebigen organischen Stoffes, der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff enthält, in einer Wasserstoffflamme elektrisch geladene Teilchen (Ionen) gebildet werden. Befinden sich die Ionen zwischen Elektroden, an die eine bestimmte Spannung angelegt ist, so fließt zwischen den Elektroden ein Strom, der verstärkt werden kann. Den schematischen Aufbau des Warngeräts und der Ionisationskammer zeigen die Bilder 32.13 und 32.14.

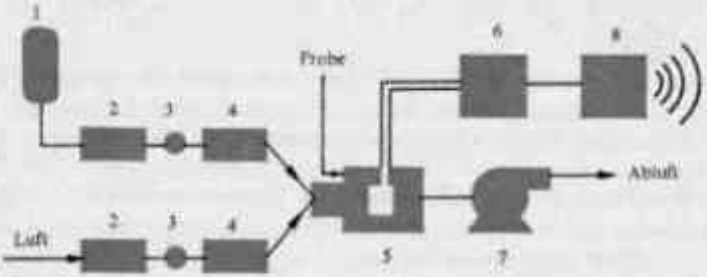


Bild 32.13 Aufbau eines Warngeräts mit Flammenionisationsdetektor
1 – Wasserstoffflasche; 2 – Filter; 3 – Ventil; 4 – Durchflußmesser; 5 – Flammenionisationsdetektor; 6 – Verstärker; 7 – Saugpumpe; 8 – Alarmsystem

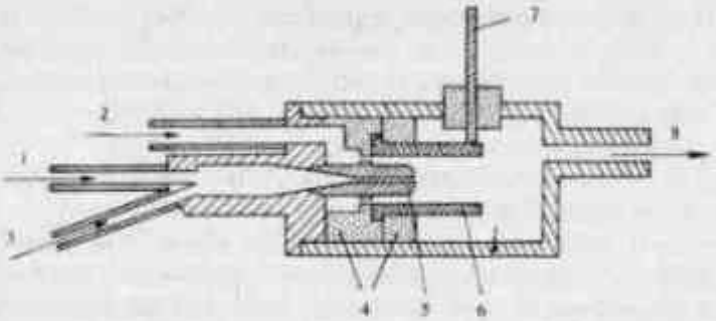


Bild 32.14 Aufbau eines Flammenionisationsdetektors
1 – Kanal für die Zuführung der zu prüfenden Luft; 2 – Kanal für die Zuführung der Verbrennungsluft; 3 – Kanal für die Zuführung des Wasserstoffs; 4 – Teflonisolierung; 5 – Düse; 6 – Elektrode; 7 – Leitung zum Verstärker; 8 – Kanal für die Entfernung der Verbrennungsprodukte

Das Warngerät zeigt Dämpfe und Aerosole organischer Stoffe mit hoher Empfindlichkeit an. Im Laborversuch wurde, allerdings unter Verwendung sauberer gefilterter Luft als Trägergas für die nachzuweisenden Luftverunreinigungen, eine Grenzkonzentration von 0,05 mg/m³ ermittelt.
In der Folgezeit wurde dieser automatische Kampfstoffanzeiger von FROSTLING [319] durch Anbau eines aus einem Interferenzfilter für die Emissionsbande des Phosphors bei 526 nm und einem Photomultiplier bestehenden hochempfindlichen Photometers spezifisch in der Anzeige gestaltet. Dämpfe und Aerosole von Phosphororganylen werden bis zu einer Mindestkonzentration von 0,03 mg/m³ angezeigt.

32.3.4. Geräte nach dem biochemischen Prinzip

Für die Arbeitsweise automatischer Anzeigegeräte für phosphororganische Kampfstoffe, die auf der Hemmung von Cholinesterase durch diese Giftstoffe beruhen, bieten sich zwei Möglichkeiten. Der mittels einer Pumpe angesaugte Luftstrom wird in einem Absorber oder auf einem Indikatorband innig mit der Enzymlösung vermischt. Nach Zumischung einer Substratlösung wird die von dieser Enzymlösung in einer bestimmten Zeiteinheit gespaltene Substratmenge durch das Gerät kolorimetrisch, fluorometrisch oder elektrochemisch gemessen. Der beim Durchsaugen unvergifteter Luft erhaltene Meßwert ist konstant, enthält der Luftstrom dagegen Enzyminhibitoren, verringert sich die Substratspaltung, und die daraus resultierende Abweichung vom Ausgangswert löst das Warnsignal aus. Bei Verwendung trägerfixierter Cholinesterase erfolgt die Absorption der phosphororganischen Kampfstoffe in der Substratlösung, die anschließend kontinuierlich den Enzymträger durchströmt.

Die zweite Möglichkeit besteht in der Teilung des Luftstromes, wobei der eine Teil vor dem Eintritt in einen Absorber mit Meßzelle ein spezielles, die Enzyminhibitoren zurückhaltendes Filter passiert, der andere Teil direkt in einen zweiten Absorber mit Meßzelle gelangt. Eine Differenz der Meßwerte der beiden Meßzellen zeigt die Anwesenheit von Enzyminhibitoren an und löst das Warnsignal aus.

Der überwiegende Teil der bisher entwickelten biochemischen Nervengasanzeiger nutzt die zuerst beschriebene Möglichkeit.

Meist finden angereicherte Cholinesterasepräparate aus Pferdeblutserum Verwendung, wobei jedoch zu beachten ist, daß diese Anzeiger bereits entwickelt wurden, als phosphororganische Kampfstoffe vom Typ VX in den Arsenalen der imperialistischen Armeen noch nicht vorhanden waren. Für die empfindliche Anzeige dieser Inhibitoren ist die Verwendung von Azetylcholinesterase aus Erythrozyten vorteilhafter, die durch phosphororganische Kampfstoffe vom Typ des Sarins und vom Typ VX in etwa gleich starkem Maße gehemmt wird.

Für die Wahl geeigneter Substrate bieten sich verschiedene Möglichkeiten. Die kolorimetrische Messung der Spaltung von Karboxylcholinen mit Hilfe eines pH-Indikators ist äußerst empfindlich, jedoch ist es erforderlich, alle sauer reagierenden Gase und Dämpfe durch geeignete Filter sorgfältig aus dem Luftstrom zu entfernen. Bei der Verwendung fluorogener Substrate wie Indoxylazetat treten Störungen in dieser Hinsicht in geringerem Maße in Erscheinung, und die Empfindlichkeit bei der Erfassung von Inhibitorkonzentrationen ist hoch. Die Messung des Fluoreszenzlichtes bedingt jedoch einen höheren apparativen Aufwand. Vielfach angewandt wurde die elektrochemische Messung der Spaltung von Karboxylthiocholinverbindungen.

Im Interesse einer schnellen und rechtzeitigen Warnung beim Auftreten von Nervengaskonzentrationen in der Luft muß bei den automatischen Anzeigern die Zeit für die Inhibierung des Enzyms durch den Kampfstoff kurz gehalten werden, so daß die Nachweisempfindlichkeit der mit längeren Inkubationszeiten arbeitenden analogen biochemischen Laborverfahren nicht erreicht wird.

In der Ausrüstung der amerikanischen Armee befindet sich ein sehr handlicher und nur etwa 3 kg schwerer Nervengasdetektor, der automatisch subletale Konzentrationen von phosphororganischen Kampfstoffen in der Atmosphäre durch ein Warnsignal anzeigt. Das Kernstück dieses Detektors ist eine elektrochemische Zelle, die die Potentialdifferenz zwischen dem enzymhydrolysierten und unhydrolysierten Zustand einer Substratlösung überwacht. Die Zelle besteht aus einer porösen Matrix, auf der sich immobilisiertes Enzym befindet und die zwischen zwei Elektroden angeordnet ist, durch die ständig ein kleiner Strom fließt. Eine Substratlösung, durch die die Luftprobe gedrückt wird, fließt kontinuierlich durch das Matrixmaterial und wird von dem Enzym hydrolysiert. Das Auftreten phosphororganischer Inhibitoren in der Luftprobe bewirkt eine Hemmung des Enzyms, und die Substratspaltung wird verringert oder hört ganz auf. Die gegenüber dem Ausgangszustand bewirkte Potentialänderung löst mittels geeigneter elektronischer Schaltungen ein akustisches Warnsignal aus. Man kann annehmen, daß die Grundlage dieses Gerätes die bereits an anderer Stelle dieses Buches im Abschnitt 27.4.1. beschriebene elektrometrische Methode unter Verwendung von immobilisierter Cholinesterase in Stärkegel auf Polyurethanschaumstoffkissen ist.

In der Ausrüstung der Armeen der sozialistischen Länder befindet sich der automatische Kampfstoffanzeiger GSP11.

Der Kampfstoffanzeiger GSP11 arbeitet analog dem schon beschriebenen GSP1M mit einem Indikatorband, das zunächst aus einem Tropfer mit Enzymlösung befeuchtet wird. Nach dem Weitertransport des Bandes wird innerhalb einer Andrückvorrichtung die Luftprobe durch den angefeuchteten Fleck gesaugt. Danach wird auf die gleiche Stelle aus einem zweiten Tropfer eine Substrat-Indikatorlösung auf das Band gegeben und schließlich die Lichtreflexion des Bandes mittels einem Vergleichs- und einem Arbeits-Fotoelement gemessen. Beim Durchsaugen unvergifteter Luft schlägt die rote Färbung des Indikators auf dem Band durch die bei der enzymatischen Substratspaltung freigesetzte Säure bis zur fotometrischen Kontrolle nach Gelb um. Beim Auftreten phosphororganischer Inhibitoren in der Luft wird die enzymatische Hydrolyse unterdrückt; das Band bleibt rot, und das Arbeits-Fotoelement löst über eine elektronische Schaltung das Warnsignal aus.

Die Betriebsbereitschaft des GSP11 ist im Temperaturbereich von −40 bis +40 °C gewährleistet, wobei durch eine im Gehäuse eingebaute Heizung je nach Außentemperatur eine Betriebstemperatur von 28 bis 38 °C eingehalten wird. Die Energieversorgung über eine Batterie und die Reagenzfüllung ermöglichen einen ununterbrochenen Betrieb über 8 h. Durch Änderung des Luftdurchsatzes und der Dauer der Arbeitszyklen können zwei verschiedene Empfindlichkeitsbereiche eingestellt werden. Die Zeit vom Beginn des Auftretens phosphororganischer Kampfstoffe in der angesaugten Prüfluft bis zur Auslösung des Warnsignals beträgt im Empfindlichkeitsbereich I bei einem Luftverbrauch von 0,7 bis 1 l/min etwa 1 min und im Empfindlichkeitsbereich II bei einem Luftverbrauch von 0,5 bis 0,7 l/min etwa 5 bis 8 min.

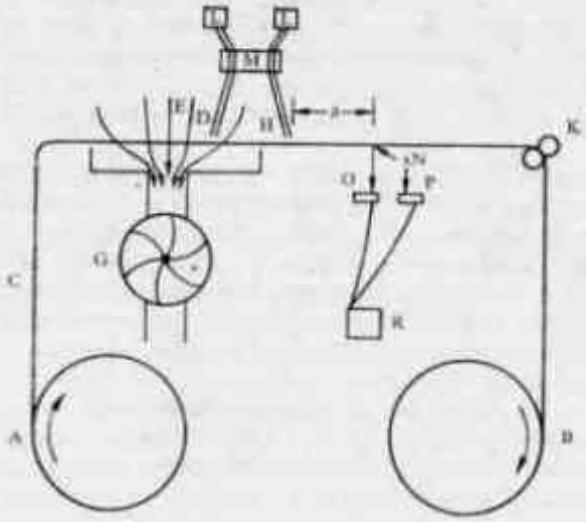


Bild 32.15
Schema des automatischen Nervengasanzeigers ADA

Ähnlich im Aufbau ist ein für die niederländische Armee entwickelter automatischer Nervengasanzeiger Typ ADA, der bei Auftreten toxischer Konzentrationen innerhalb 10 s ein Warnsignal auslöst. Im Bild 32.15 ist die Wirkungsweise des Geräts schematisch dargestellt [283].
Mit Hilfe eines Radiallüfters (G) wird kontinuierlich Probeluft (E) durch ein langsam (von A nach B) laufendes, mit Kieselgel imprägniertes Band (C) angesaugt. Eine Pumpe (M) führt ständig Reagenzien zu. Zuerst wird das Band mit einer Enzymlösung (D) benetzt und anschließend, nach einigen Sekunden Inkubationszeit, mit Substratlösung (H). Die Verfärbung des Bandes wird durch Messung des reflektierten Lichtes der Lampe (N) mittels zweier Fotozellen (O und P) erkannt und führt zur Auslösung des Signals.

32.3.5. Geräte nach dem biophysikalischen Prinzip

Die Untersuchung des Funktionierens biologischer Systeme und die Anwendung der erzielten Erkenntnisse für die grundlegende Vervollkommnung der bestehenden oder die Schaffung prinzipiell neuer Maschinen, Geräte oder technologischer Prozesse ist die Aufgabe des Wissenschaftszweiges Bionik. Die Aufklärung des Aufbaus und die Modellierung der Geruchsorgane lebender Organismen ist ein zur Kompetenz der Bionik gehörendes Problem, das für die Weiterentwicklung von hochempfindlichen und spezifischen Warngeräten für toxische Luftverunreinigungen von besonderem Interesse ist. In den Abschnitten 28.2. und 30.1. wurde bereits darauf hingewiesen, welche außerordentlich hohe Empfindlichkeit der Geruchssinn des Menschen und von Tieren, speziell Hunden aufweist. Dabei wird das Vorhandensein des Riechstoffs praktisch sofort bei der Berührung des Stoffes mit dem peripheren Teil des Geruchsorgans registriert.
Über die Struktur des Geruchsorgans des Menschen ist bekannt, daß die Wahrnehmung des Riechstoffs durch das Riechepithel erfolgt. Dieses enthält Thermorezeptoren, die auf gewisse Riechstoffe (zum Beispiel Menthol) reagieren, und Chemorezeptoren. Die Riechzellen haben die Form einer Spindel mit einem peripheren und einem zentralen Fortsatz. Die peripheren Fortsätze reichen bis zur Oberfläche der Schleimhaut und enden in Riechbläschen, die über die Oberfläche des Riechepithels herausragen und einige Härchen tragen. Die zentralen Fortsätze (Axone) gehen von den Zellen in Form feiner Fasern zum Riechzentrum des Gehirns. Während die Ausbreitung der Erregung in den Nervenfasern detailliert untersucht ist, kann der Mechanismus des Prozesses der ursprünglichen Erregung noch nicht als geklärt angesehen werden.
Mehrere, teilweise experimentell gestützte Theorien versuchen die hohe Empfindlichkeit und den hohen Informationsgehalt des Riechsystems zu erklären, wovon die Adsorptionstheorie die breiteste Anerkennung gefunden hat und den meisten bekannten Modellen des Geruchsanalysators zugrunde liegt. Die Adsorptionstheorie gibt an, daß die Rezeptoren die Adsorptionswärme wahrnehmen. Da die Adsorption mit einer Konzentrierung verbunden ist, können damit die hohe Empfindlichkeit und mit der Dynamik des Adsorptionsprozesses das schnelle Empfinden des Geruchs beim Kontakt mit dem Riechstoff und sein schnelles Verschwinden beim Entfernen des Riechstoffes erklärt werden.
Ein von Moscrieff [292] vorgeschlagenes Gerät zum Messen von Gerüchen beruht auf der Messung der Adsorptionswärme. Dazu werden empfindliche Halbleiter-Wärmedurchgangswiderstände verwendet, deren Oberfläche mit einem adsorbierenden Film bedeckt ist. Die Filme enthalten, in ein Polymer eingebettet, Aktivkohle, Kieselgel oder auch weniger aktive Adsor-

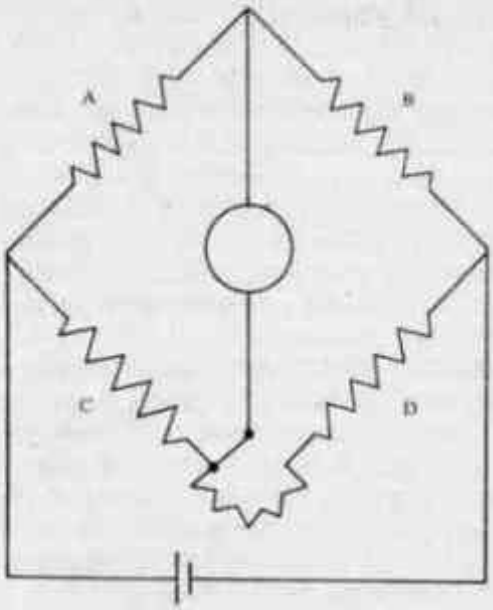


Bild 32.16
Brückenschema des Riechanalysators nach Moncrieff

bentien. Letztere sind in der Benutzung bequemer, da die zu analysierenden Riechstoffe leichter von ihnen desorbiert werden. Das Schema des Gerätes zeigt Bild 32.16.
Die Luft mit dem Riechstoff geht durch die Kammer mit dem vom Film bedeckten Halbleiter-Wärmedurchgangswiderstand A, der an eine vierarmige Meßbrücke angeschlossen ist. Die Adsorptionswärme führt zur Erhöhung der Temperatur des Adsorbenten und damit zur Veränderung des Widerstands von A. Zur Ausschaltung des Einflusses zufälliger Temperaturänderungen der Umgebung ist daneben der nicht mit Sorbens bedeckte Wärmedurchgangswiderstand C angebracht. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit sind in der Brückenschaltung noch zwei weitere Wärmedurchgangswiderstände D und B vorhanden, die A und C äquivalent sind. Das Ausgangssignal der Meßbrücke wird verstärkt und registriert. Das Modell zeigt einige Riechstoffe empfindlicher an, als sie vom Geruchsorgan des Menschen wahrgenommen werden.
Bei einem anderen Gerät, das «elektrische Nase» genannt wird, erfolgt die Bestimmung des Riechstoffs an Hand der Veränderung der Stärke des elektrischen Stromes, der infolge der Sorption und Oxydation des Riechstoffes an der Grenzschicht zwischen einer Absorptionsflüssigkeit und dem Gas entsteht.
Über die Anwendung derartiger Riechanalysatoren auf den Nachweis chemischer Kampfstoffe in der Atmosphäre ist bisher nichts veröffentlicht worden. Die von Pozsgay [293] im chemischen Forschungszentrum der US-Army im Edgewood-Arsenal durchgeführten Versuche zum Geruchsnachweis toxischer phosphororganischer Verbindungen sind aber als Hinweis zu werten, daß an der militärischen Nutzung dieser Modelle gearbeitet wird. Bei diesen Versuchen wird durch Reaktion der Giftstoffe mit N-Alkylformamiden das stark riechende Alkylisozyanid erhalten.

32.4. Nachweissätze und tragbare Feldlaboratorien

Neben den Kampfstoffanzeigern auf der Basis von Indikatorröhrchen, den automatischen Kampfstoffanzeigern und den fahrbaren und stationären Feldlaboratorien befinden sich in der Ausrüstung der meisten Armeen einfache chemische Nachweissätze und tragbare Feldlaboratorien. Eine klare Abgrenzung dieser feldanalytischen Ausrüstungen ist nicht möglich, da hinsichtlich der Ausstattung und der Einsatzmöglichkeiten viele Varianten gebräuchlich sind, für die sowohl die eine als auch die andere Bezeichnung zutrifft. Im einfachsten Fall handelt es sich um eine Zusammenstellung einfacher Nachweismittel, wie Papiere und Stifte, in einer geeigneten, handlichen Verpackung, die vom Aufklärer mitgeführt wird.

Dieser Form entspricht z. B. der Chemische Nachweissatz, der in einer aufklappbaren Plasthülle mit den Abmessungen 9 cm × 12 cm × 1 cm ein Nachweispapier für Kampfstofftropfen (Schwefelyperit und phosphororganische Kampfstoffe) und zwei Papiere für den Nachweis von Dämpfen (Blausäure und Phosgen) enthält. Die geringen Abmessungen, die einfache Handhabung und die Schnelligkeit und Eindeutigkeit der Anzeige sind die wichtigsten Vorteile dieses Nachweissatzes oder ähnlicher Ausrüstungen. Dieser Nachweissatz ermöglicht dem Aufklärer an Ort und Stelle die Identifizierung von Tropfen seßhafter Kampfstoffe auf Oberflächen im Gelände oder auf der Technik und damit dem Kommandeur die schnelle Entscheidung über die notwendigen Maßnahmen zur Überwindung des vergifteten Geländeabschnitts oder zur Entgiftung der Technik.

Ein einfach zu handhabendes Wegwerfgerät für die Prüfung von Luft- oder Wasserproben auf nichttödliche Konzentrationen von phosphororganischen Kampfstoffen und Yperiten befindet sich in der Ausrüstung der amerikanischen Armee. Alle für die Durchführung der Nachweise erforderlichen Reagenzien sind in entsprechender Dosierung in einer kleinen Plastkarte enthalten. Diese besteht aus einer Grundfolie aus Polytetrafluoräthylen, die mehrere Vertiefungen enthält. In einer Vertiefung befindet sich ein Sorptionspolster aus Glasfaserpapier, das mit Rindererythrozytencholinesterase imprägniert ist. In einer anderen Vertiefung befindet sich ein Sorptionspolster aus Kieselgelpapier. Beide Vertiefungen sind über Kanäle mit weiteren Vertiefungen verbunden, die kleine Plastfolienbeutel mit Reagenzflüssigkeiten enthalten. Die Vertiefungen und Kanäle sind mit einer Haltefolie abgedeckt, die über den Sorptionspolstern Öffnungen besitzt. Das Ganze ist mit einer Verschlußfolie versiegelt, die vor dem Gebrauch abgezogen wird. Durch Zerdrücken eines Folienbeutels wird das Enzympolster mit einer Pufferlösung vom pH 8,0 angefeuchtet. Nachdem auf das angefeuchtete Polster die verdächtige Luft oder das Wasser eingewirkt hat, wird durch Zerdrücken eines zweiten Beutels Substratlösung (2,6-Dichlorphenolindophenylazetat) zugeführt. Bei Abwesenheit phosphororganischen Kampfstoffs wird durch die enzymatische Spaltung des Substrates das Polster blau gefärbt. Ist das Enzym inhibiert, wird die blaue Färbung nicht beobachtet, und der Test ist als positiv zu bewerten. Das Kieselgelpapier wird vor der Prüfung durch Zerdrücken eines Folienbeutels mit

p-Nitrobenzylpyridinlösung getränkt. Nach der Einwirkung der Luft oder des Wassers wird aus einem zweiten Beutel Kaliumkarbonatlösung zugeführt. Eine Blaufärbung zeigt Yperite oder andere alkylierende chemische Stoffe an. In einem weiteren Folienbeutel befindet sich eine Kupferchloridlösung, die beim Auslaufen auf das an der Unterseite mit Aluminiumfolie kaschierte Kieselgelpapier Wärme erzeugt, um die Reaktion zu beschleunigen.

Das Bestreben, den zeitraubenden Transport der Proben zum fahrbaren oder stationären Feldlabor und die damit verbundene Wartezeit auf die Rückmeldung des Untersuchungsergebnisses auf einzelne wichtige Proben zu beschränken, führt zwangsläufig zur Entwicklung von Geräte- und Chemikalienzusammenstellungen, die leicht transportabel und schnell arbeitsbereit sind und die Untersuchung bestimmter Probenarten meist unmittelbar am Ort der Probennahme ermöglichen. In derartigen Nachweissätzen befinden sich Geräte und Reagenzzubereitungen für den qualitativen Nachweis, gegebenenfalls für die quantitative Bestimmung wichtiger Kampfstoffe und Sabotagegifte. So wird man in einem Nachweissatz für die Nahrungsmitteluntersuchung ein einfaches Extraktionsgerät und Nachweismöglichkeiten für die phosphororganischen Kampfstoffe, Yperit, Zyanid und Arsen und Gruppennachweise für Alkaloide und toxische Schwermetallsalze finden. Die Ausstattung eines Satzes für die Wasseruntersuchung ist abhängig vom Einsatzzweck. Für die Aussage, ob ein Wasservorrat durch einfache Aufbereitung (Chlorierung) genießbar gemacht werden kann, genügen qualitative Nachweise, deren Empfindlichkeit so bemessen ist, daß nur Kampfstoffkonzentrationen, die über den vor der Chlorierung zulässigen Werten liegen, angezeigt werden. Bei positivem Ausfall der Nachweise ist dann eine spezielle Aufbereitung des Wassers erforderlich. Für eine genauere Wasseruntersuchung, zum Beispiel bei der Kontrolle von Aufbereitungsanlagen, ist ein entsprechender Nachweissatz mit Geräten und Chemikalien für halbquantitative Bestimmungen der wichtigsten Kampfstoffe und für die Bestimmung des pH-Wertes auszurüsten. Die quantitative Bestimmung der phosphorhaltigen Kampfstoffe kann durch die biochemische Methode mit Indikator-Substrat-Papieren vorgenommen werden, wobei die Laufzeit gegen eine Vergleichsprobe gemessen wird.

Die Bestimmung der Yperite und des Zyanids ist durch visuell-kolorimetrische Auswertung von Farbreaktionen mit Hilfe entsprechender Farbkomparatoren möglich, die Bestimmung des Arsens erfolgt meist durch den Vergleich der nach der Durchführung des Gutzeit-Nachweises auf dem Quecksilberchloridpapier erhaltenen Färbungen mit einer Farbvergleichstafel.

Man kann die Aufzählung solcher Nachweissätze noch ergänzen durch einen Satz zur Überprüfung der Vollständigkeit der Entgiftung, der neben der Ausstattung für den Nachweis der Kampfstoffe Tupfer und Lösungsmittel für die Durchführung von Wischtesten enthält.

In der Ausrüstung einiger Armeen befinden sich tragbare Feldlaboratorien, mit denen die Probennahme, der Nachweis und teilweise die quantitative Bestimmung der chemischen Kampfstoffe und Sabotagegifte in verschiedenen Probenarten wie Luft, Wasser,

Boden, Bekleidung und Lebensmitteln möglich ist. Von Vorteil für eine längere Lagerfähigkeit und für das schnelle Ansetzen und Dosieren der Reagenzien ist die Konfektionierung durch Abfüllung in Glasampullen oder in Form von Tabletten, die entweder die für die Durchführung eines Nachweises notwendige Menge enthalten oder nach dem Auffüllen oder Auflösen mit einem bestimmten Volumen Lösungsmittel die Reagenzlösung in der erforderlichen Zusammensetzung geben. Stabile Reagenzlösungen können in Tropfflaschen abgefüllt und auf diese Weise bequem und hinreichend genau dosiert werden. Sofern bei den Nachweisen ein Erwärmen unumgänglich ist, befinden sich in den tragbaren Feldlaboratorien Spiritusbrenner in der Form eines Tischfeuerzeugs oder Hartspiritustabletten. Die Unterbringung der Geräte und Chemikalien erfolgt in Taschen aus Segeltuch oder Kunstleder oder in Holzkoffern, die meist noch eine eingeklappte Arbeitsplatte enthalten und das sichere Aufstellen des Kofferlabors in Unterständen oder in Fahrzeugen gestatten.

Beispiele für tragbare Feldlaboratorien sind die in der Ausrüstung der amerikanischen Armee befindlichen Detector Kits M15, M18 und M19. Die Detector Kits VGHM15A2A und ABC-M18A1 enthalten in einer Segeltuchtasche Nachweispapier für flüssige Kampfstoffe vom Typ VX, G und H, einen Nachweisstift für Schwefelyperit und Lewisit, Indikatorröhrchen für Yperit, Lewisit, Äthyldichlorarsin, Blausäure, Chlorzyan und Phosgen und Nachweistickets für den biochemischen Nachweis der phosphororganischen Kampfstoffe. Das Ansaugen der Luft durch die Indikatorröhrchen und die Nachweistickers erfolgt durch einen Gummiball. In der Ausrüstung M19 sind ampullierte Reagenzien für die Durchführung von Nachweisen auf alle wichtigen chemischen Kampfstoffe in Luft-, Wasser- und Bodenproben enthalten, außerdem eine Einrichtung für das Sammeln von Dampf- und Aerosolproben.
Die Ausrüstung der bekannten Nachweissätze und tragbaren Feldlaboratorien gestattet im allgemeinen die Untersuchung von 20 bis 50 Proben; danach werden die verbrauchten Geräte und Chemikalien aus Nachschubsätzen ergänzt.

32.5. Fahrbare Feldlaboratorien

Die fahrbaren Feldlaboratorien bieten die umfassendste Möglichkeit zur Analyse chemischer Kampfstoffe und Sabotagegifte in unmittelbarer Nähe der Front. Diese in den Kofferaufbauten oder Kontaineraufsätzen von Lastkraftwagen installierten mobilen Laboratorien sind entsprechend der Geländegängigkeit der verwendeten Fahrzeuge äußerst beweglich und innerhalb sehr kurzer Zeit in Arbeitsbereitschaft zu versetzen.
Der Aufgabenbereich der fahrbaren Feldlaboratorien kann entsprechend ihrer Größe und Ausrüstung sehr weit gespannt sein. Von Vorteil ist die kombinierte Ausrüstung mit Geräten und Chemikalien, die sowohl die chemische als auch die radiologische Untersuchung der Proben gestatten. Der Aufgabenbereich für die Analyse der chemischen Kampfstoffe und Sabotagegifte umfaßt im wesentlichen die nachstehend aufgeführten Untersuchungen:

a) Qualitativer Nachweis aller in der Ausrüstung des Gegners befindlichen chemischen Kampfstoffe in Luft-, Wasser- und Bodenproben, in Lebens- und Futtermitteln, an Bekleidung und Ausrüstung und auf den Oberflächen militärischer Technik.
b) Quantitative Bestimmung von phosphororganischen Kampfstoffen, Yperiten, Zyaniden und arsenhaltigen Giftstoffen im Wasser und in Lebensmitteln.
c) Qualitativer Nachweis von Sabotagegiften (Alkaloiden und toxischen Anionen und Kationen) im Wasser und in Lebensmitteln.
d) Identifizierung vom Gegner erstmals eingesetzter unbekannter Kampfstoffe durch Bestimmung physikalischer Daten, qualitative Elementaranalyse und Nachweis funktioneller Gruppen.
e) Kontrolle der Vollständigkeit der Entgiftung von Bekleidung und Ausrüstung und von militärischer Technik.
f) Chemische Untersuchung von Trinkwasserproben und Kontrolle der Aufbereitung von Trinkwasser.
g) Qualitative Untersuchung und Gehaltsbestimmung von Entgiftungsmitteln.

Mit der Ausrüstung der fahrbaren Feldlaboratorien ist die Probennahme aller in Frage kommenden Probenarten möglich. Der Nachweis der chemischen Kampfstoffe und Sabotagegifte erfolgt meist durch chemische Farbreaktionen im Reagenzglas, außerdem werden chromatografische und biochemische Verfahren sowie Methoden der Tüpfelanalyse angewandt. Die quantitativen Bestimmungen werden meist durch Titrationsverfahren, visuell-kolorimetrischen Vergleich mit Farbstandards oder mit Hilfe eines robusten photoelektrischen Kolorimeters ermöglicht.
Die für die Durchführung der Analysen benötigten Geräte, Vorratschemikalien und Arbeitsreagenzien befinden sich während des Transports bruchsicher gehaltert in Schränken und Einschüben. Die vorwiegend in Tropfpipettenflaschen untergebrachten Arbeitsreagenzien befinden sich jeweils in einem kompletten Satz je Arbeitsplatz in entsprechenden Ständern; diese werden bei der Herstellung der Arbeitsbereitschaft den Schränken entnommen und auf vorgesehenen Plätzen auf- und über den Arbeitsflächen abgestellt. Die Außenseiten der Schränke und die Arbeitsflächen sind mit leicht entgiftbarem Kunststoff verkleidet.

Die Stromversorgung erfolgt durch eingebaute oder als Fahrzeuganhänger mitgeführte Generatoren, die durch einen Benzin- oder Dieselmotor angetrieben werden. Diese Aggregate gewährleisten die Beleuchtung der Arbeitsplätze und den Betrieb der radiologischen Meßgeräte, des Kolorimeters, des Abzugsventilators, einer Vakuumpumpe, eines Trockenschranks und von elektrischen Heizplatten und Wasserbädern. Weitere Heizmöglichkeiten für die Durchführung von analytischen Arbeiten und von Destillationen sind durch den Einbau einer Propangasanlage und die Verwendung von Spiritus- und Benzinbrennern gegeben. Ein Wasservorrat wird in einem Druckwasserbehälter mitgeführt und kann nach Aufbereitung in einer mit Ionenaustauschern arbeitenden Wasserentionisierungsanlage für die analytischen Arbeiten benutzt werden. Für die Entgiftung der benutzten Glasgeräte und der Arbeitsflächen führen die fahrbaren Feldlaboratorien einen ausreichenden Vorrat an Entgiftungsmitteln mit sich.

32.6. Probennahme

Die Analyse beginnt mit der Probennahme. Von der Beachtung und Einhaltung bestimmter Gesichtspunkte und Vorschriften für die Probennahme sind in wesentlichem Maß die Zuverlässigkeit des Analysenergebnisses und der Zeitbedarf der Analyse abhängig.
Die Probennahme erfolgt entweder im Rahmen der chemischen Aufklärung oder der chemischen Kontrolle, wobei unterschiedliche Gesichtspunkte für die beiden Aufgabenbereiche gelten. Für die chemische Aufklärung gilt es, die Probe so zu entnehmen, daß sie eine unter den gegebenen Umständen am Probennahmeort maximal mögliche Kampfstoffmenge in möglichst reiner Form enthält. Nach einem Kampfstoffüberfall im Gelände werden also nicht Erd- oder Pflanzenproben entnommen, wenn Munitionssplitter mit anhaftendem Kampfstoff auffindbar sind oder Kampfstoffspritzer auf Pflanzen, Steinen oder Oberflächen militärischer Technik beobachtet werden, die auf einfache Weise durch Wischteste gesammelt werden können. Dem chemischen Labor wird die Extraktion der Erd- und Pflanzenproben und die meist notwendige Entfärbung der Extrakte erspart, wodurch die Zeit bis zur Rückmeldung des Untersuchungsergebnisses verkürzt wird. Der Probennehmer soll stets bemüht sein, eine möglichst hohe Kampfstoffmenge in der Probe zu erhalten, um dem chemischen Labor beim Vorliegen unbekannter Giftstoffe die Durchführung der qualitativen Elementaranalyse oder die Ermittlung physikalischer Konstanten zu ermöglichen, für die größere Substanzmengen benötigt werden. Proben mit geringer Vergiftungsdichte erfordern vor der Durchführung der Kampfstoffnachweise oftmals aufwendige Anreicherungsverfahren, die die Zeitdauer der Analyse wesentlich verlängern.
Als weitere allgemeine Regel gilt, die Anzahl der Proben, die für die Weiterleitung an ein tragbares oder fahrbares chemisches Labor entnommen werden, so gering wie möglich zu halten. Zeigen die dem Aufklärer zur Verfügung stehenden Nachweismittel (Spürpulver, Nachweispapiere, Indikatorröhrchen des Kampfstoffanzeigers) an verschiedenen Stellen eines vergifteten Geländeabschnittes den gleichen Kampfstoff an, so genügt die Entnahme einer Probe an einer Stelle mit der vermutlich höchsten Vergiftungsdichte. Das Auffinden dieser Stellen erfordert vom Aufklärer die genaue Beobachtung der Umgebung und die Kenntnis der charakteristischen Anwendungsmerkmale und Eigenschaften chemischer Kampfstoffe. Im Zweifelsfall werden mehrere Proben an verschiedenen Stellen entnommen.
Proben im Rahmen der chemischen Kontrolle werden von Trinkwasser, Lebens- und Futtermitteln entnommen, um festzustellen, ob diese lebensnotwendigen Güter für den Genuß freigegeben werden können. Diese Kontrollproben sind dann zu entnehmen, wenn in der unmittelbaren Umgebung mit den Mitteln und Methoden der chemischen Aufklärung chemische Kampfstoffe festgestellt wurden und wenn die Aufbereitung vergifteten Wassers kontrolliert werden muß. Im Gelände, von den Oberflächen militärischer Technik und von Bekleidung und Ausrüstung werden Kontrollproben entnommen, wenn der Erfolg der Maßnahmen zur Beseitigung der Folgen eines Angriffs mit chemischen Waffen kontrolliert werden soll.

In den Kontrollproben wird im chemischen Labor mit quantitativen Methoden die Kampfstoffkonzentration exakt oder mit halbquantitativen Verfahren größenordnungsmäßig bestimmt. Das Analysenergebnis ist nur dann vollgültig und als Grundlage für Entscheidungen geeignet, wenn die Zusammensetzung der entnommenen Probe repräsentativ für das gesamte zu kontrollierende Material ist. Diese Forderung an die Probe ist oftmals nur mit Einschränkungen zu erfüllen, da im allgemeinen die Probenmenge sehr klein ist im Verhältnis zur Gesamtmenge des Materials. Der Kampfstoff ist nicht in jedem Falle gleichmäßig in dem gesamten Probenmaterial verteilt, und bei der Entnahme kleiner Mengen ist es möglich, sowohl Proben mit einer weit über als auch unter der durchschnittlichen Vergiftungsdichte liegenden Giftstoffkonzentration zu erhalten. Bei der Entnahme von Trinkwasserproben aus Behältern oder Brunnen ist deshalb zuvor durch intensives Durchmischen der gesamten Wassermenge für eine homogene Verteilung des Kampfstoffs zu sorgen. Bei anderen Probenarten, wie Lebens- und Futtermitteln, bei denen ein Durchmischen der Gesamtmenge nicht in Frage kommt, kann man sich behelfen, indem eine größere Anzahl Proben an verschiedenen Stellen entnommen werden, diese vermischt werden und ein Teil dieser Probenmischung für die Analyse verwendet wird. Ein weiterhin zu beachtendes Problem ist die in der Zeit zwischen der Entnahme der Probe und der Analyse meist stattfindende Abnahme der Kampfstoffkonzentration durch Hydrolyse. Die entnommenen Proben sind deshalb sofort auf kürzestem Wege dem chemischen Labor zuzuleiten. Die Kontrolle der Aufbereitung vergifteten Trinkwassers soll an Ort und Stelle mit Hilfe eines entsprechenden Chemikalien- und Gerätesatzes erfolgen.
Sofern bei genauer Einhaltung der Entgiftungsvorschriften eine Kontrolle der Vollständigkeit der Entgiftung bei Gelände, militärischer Technik und Bekleidung überhaupt erforderlich ist, werden derartige Proben an Stellen entnommen, an denen vor der Durchführung der Entgiftungsmaßnahmen augenscheinlich oder vermutlich die höchste Kampfstoffkonzentration vorlag.

32.6.1. Bodenproben

Die Proben werden möglichst an Stellen entnommen, an denen mit einer erhöhten Kampfstoffkonzentration zu rechnen ist, das sind zum Beispiel die Ränder oder die nähere Umgebung von Explosionstrichtern chemischer Munition. Außerdem sucht man nach Munitionssplittern, an denen Kampfstoff haften kann. Für die quantitative Bestimmung der Vergiftungsdichte wird mit Hilfe einer Schablone eine Erdprobe von einer Fläche von 50 oder 100 cm^2 entnommen. Je nach der Zeit, die seit der Vergiftung vergangen ist, wird bis zu einer Tiefe von 1 bis 5 cm abgehoben. Nach Möglichkeit werden feuchte Erdproben vermieden, da in der bis zur Analyse vergehenden Zeit durch Hydrolyse die Kampfstoffkonzentration abnehmen würde. Für die Probennahme im Gelände ist die Seßhaftigkeit der Kampfstoffe von Bedeutung, die in Abhängigkeit von Dampfdruck, der hydrolytischen Beständigkeit und anderen Faktoren

Tabelle 32.6 Seßhaftigkeit von Kampfstoffen [294]

Kampfstoff	Wetterverhältnisse Sonnenschein, leichter Wind etwa 15 °C	Wind und Regen etwa 10 °C	Windstille, sonnig, Schneedecke etwa −10 °C
Sarin	¼ ... 4 h	¼ ... 1 h	1 ... 2 Tage
Tabun	1 ... 4 Tage	½ ... 6 h	1 Tag ... 2 Wochen
Soman	2 ... 5 Tage	3 ... 36 h	1 ... 6 Wochen
VX	3 ... 21 Tage	1 ... 12 h	1 ... 16 Wochen
S-Yperit[1])	2 ... 7 Tage	½ ... 2 Tage	2 ... 8 Wochen

[1]) Bei einer Vergiftungsdichte von 18 bis 60 g/m² und einer Temperatur über 25 °C ist Yperit 1½ bis 4 Tage seßhaft.

sehr unterschiedlich ist, wie die Tabelle 32.6 zeigt. Spritzer von seßhaften Kampfstoffen halten sich längere Zeit an den Blättern von Gräsern und Sträuchern und werden mit saugfähigem Papier, Watte- oder Zellstofftupfern aufgesaugt.
Liegt die Vergiftung längere Zeit zurück und ist an der Oberfläche kein Kampfstoff mehr erkennbar, können Pflanzenteile, die deutliche Zeichen einer Vergiftung zeigen (Verfärbung und Verwelken), als Probe gesammelt werden.

32.6.2. Wasserproben

Bei der Entnahme von Wasserproben ist das unterschiedliche Verhalten der Kampfstoffe gegenüber Wasser zu beachten. Schwefelyperit ist wenig löslich, und sein spezifisches Gewicht ist höher als das des Wassers, weshalb größere Tropfen bis auf den Grund der Wasserquelle absinken und sich dort längere Zeit halten. Einzelne Tropfen verteilen sich auch als dünne Schicht an der Oberfläche. Auf solche öligen Flecken ist bei stehenden Gewässern zu achten, sie sind bei der Probennahme unbedingt mitzu erfassen. Das gelöste Yperit hydrolysiert ziemlich schnell, die Ursache für die lang andauernde Vergiftung einer Wasserstelle sind die am Boden abgesetzten Tropfen. Die phosphororganischen Kampfstoffe verhalten sich unterschiedlich. Sarin ist leicht löslich und entwickelt rasch stark toxische Konzentrationen. Tabun und Soman lösen sich schlechter, und es können sich Tropfen am Boden absetzen, die allmählich nachgelöst werden. Zyanwasserstoff und seine Salze sind in Wasser leicht löslich und vergiften es für längere Zeit, das gleiche gilt für das Hydrochlorid des Stickstoffyperits, für Fluorazetate und für die Sabotagegifte (Alkaloide und toxische anorganische Salze).
Die Entnahme der Wasserproben erfolgt durch Abschöpfen von der Oberfläche sowie in verschiedenen Tiefen unter Verwendung vorbereiteter Probenentnahmeflaschen, wie sie Bild 32.17 zeigt. Nach dem Eintauchen in die gewünschte Tiefe wird durch

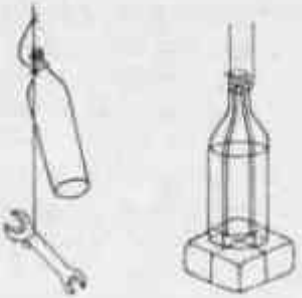


Bild 32.17 Probenentnahmeflaschen für Wasser

einen Ruck am Seil der Stopfen herausgezogen, und die Flasche füllt sich. Spezielle Wasserprobenentnahmegeräte haben einen Federdeckel, der sich mit dem Nachlassen des Zugseils wieder verschließt. Die für eine vollständige chemische Untersuchung notwendige Wassermenge beträgt etwa 2 l. Aus Brunnenschächten wird die Probe erst nach gründlicher Vermischung mit einem an einem Seil befestigten Eimer oder dergleichen entnommen. Besondere Aufmerksamkeit wird der Umgebung der Wasserentnahmestelle auf Zeichen einer Kampfstoffeinwirkung gewidmet.

Eine quantitative Bestimmung des leicht hydrolysierenden Schwefelyperits ist nur sinnvoll, wenn unmittelbar am Ort der Probenahme ein Petrolätherextrakt hergestellt und dieser an das chemische Labor weitergeleitet wird.

Für die Entnahme von Wasserproben sind grundsätzlich Glasflaschen zu verwenden. In Plastflaschen tritt auch bei kurzzeitiger Aufbewahrung eine beträchtliche Verminderung der Giftstoffkonzentration durch Wandadsorption ein.

Wasserproben mit einem vermutlich geringen Gehalt an phosphororganischen Kampfstoffen vom Typ Sarin sind nach Möglichkeit unmittelbar nach der Entnahme durch Zugabe einiger Tropfen verdünnter Salzsäure auf pH 5 einzustellen (mit Unitest-Indikatorpapier prüfen). Durch diese Maßnahme wird die in der Zeit bis zur Analyse erfolgende Hydrolyse dieser Kampfstoffe merklich verringert. Flüchtige organische Spurenverunreinigungen in Wasser können vorteilhaft mittels der sogenannten Reversionsgaschromatografie bestimmt werden. Hierbei werden die flüchtigen Stoffe aus der Wasserprobe mit einem Trägergas ausgetrieben und in einer kurzen, mit Sorptionsmittel gefüllten und gekühlten Säule angereichert. Die Desorption erfolgt dann mit einem Heißluftstrom direkt in einen Gaschromatografen. Erfolgversprechend waren Versuche zur Isolierung organischer Substanzen aus Wasser beim Durchlauf durch eine mit Chromosorb 102 (80–100 mesh) gefüllte Säule [317].

32.6.3. Probennahme bei militärischer Technik, Bekleidung und Ausrüstung

Auf den Oberflächen militärischer Technik sichtbare Kampfstofftropfen werden mit Zellstoff- oder Wattetupfern aufgesaugt. Dieser Wischtest wird mit Tupfern, die mit Alkohol oder Petroläther getränkt sind, auf eine größere Fläche ausgedehnt, wenn

sehr kleine Tröpfchen gleichmäßig über die betreffende Fläche verteilt sind oder mit dem Absetzen eines Kampfstoffaerosols zu rechnen war. Die Entnahme von Kontrollproben zur Bestimmung oder Abschätzung der Vergiftungsdichte erfolgt durch Abwischen einer durch Auflegen einer Schablone begrenzten Fläche von meist 100 cm^2 Größe.
Bei längerer Einwirkungszeit des Kampfstoffs wird von lackierten Oberflächen der Lack abgeschabt und als Probe entnommen. In Holzoberflächen eingedrungener Kampfstoff wird durch das Abheben von Spänen mit einem Messer bis zu einer Tiefe von 0,5 bis 1 cm erfaßt.
Sichtbare Tropfen auf Bekleidung werden gleichfalls mit alkohol- oder benzingetränkten Tupfern abgenommen. Ist eine Vergiftung nicht sichtbar, aber zu vermuten, können einige Stellen der Bekleidung in das Lösungsmittel getaucht werden, dessen Volumen dann durch Eindampfen verringert wird. In einigen Fällen ist ein Ausschneiden und Extrahieren der vergifteten Stellen erforderlich, so zum Beispiel bei der Untersuchung vergifteter Schutzausrüstung in Form von Stichproben.

32.6.4. Lebens- und Futtermittelproben

Vor der Entnahme der Lebensmittelproben werden die Umgebung des Lagerplatzes und die Verpackung der Lebensmittel einer genauen Betrachtung unterzogen. In geschlossenen Lagerräumen wird die Luft mit Hilfe von Nachweispapieren und der Indikatorröhrchen des Kampfstoffanzeigers auf die Anwesenheit von Kampfstoffen geprüft. Zeigen diese Prüfungen ein negatives Ergebnis, so ist die Wahrscheinlichkeit einer Vergiftung der gelagerten Lebensmittel durch chemische Kampfstoffe äußerst gering, und es werden gegebenenfalls nur Proben für eine Untersuchung auf Sabotagegifte entnommen.
Vollständig gegen die Einwirkung flüssiger oder dampfförmiger Kampfstoffe geschützt sind die Lebensmittel nur in Metall- oder Glasverpackungen. Um die Maßnahmen für die Entgiftung der Verpackung festlegen zu können, kann es erforderlich sein, Kampfstoffproben mit Hilfe des Wischtestes, wie er für Technikoberflächen beschrieben wurde, zu entnehmen. In verschiedene Plasteverpackungen dringen flüssige Kampfstoffe nach einiger Zeit ein und vergiften die darin befindlichen Lebensmittel. Sehr schnell werden Papier und textiles Verpackungsmaterial (Säcke) von flüssigen Kampfstoffen durchdrungen, und ungeschützt lagernde Lebensmittel werden auch von Kampfstoffdämpfen vergiftet.
Bei Lebensmitteln in kampfstoffdurchlässiger Verpackung werden außer einer Probe des Verpackungsmaterials auch eine Schicht des unter der vergifteten Stelle befindlichen Lebensmittels entnommen. Diese 50 bis 100 g betragenden Proben werden für den qualitativen Nachweis der Kampfstoffe verwendet. Für gegebenenfalls bei größeren Mengen geforderte quantitative Bestimmungen wird eine Durchschnittsprobe benötigt, die durch Entnahme einer Anzahl Proben an verschiedenen Stellen und gutes

Vermischen erhalten wird. Da auch bei Schüttgütern wie Getreide, Mehl, Grieß und Zucker bei der Einwirkung von Dämpfen die Kampfstoffe in den äußeren Schichten ziemlich stabil adsorbiert werden, genügt im allgemeinen die Probennahme bis zu einer Tiefe von 1 bis 3 cm. Bei der sichtbaren Einwirkung von Kampfstofftropfen kann die Eindringtiefe größer sein. Besonders gefährdet sind Fette oder fettes Fleisch und Wurst. Die gute Fettlöslichkeit der meisten Kampfstoffe bedingt nach längerer Einwirkungszeit die durchgehende Vergiftung dieser Lebensmittel.
Es ist zweckmäßig, dem chemischen Labor gleichzeitig nach Möglichkeit eine Probe des unvergifteten Lebensmittels zu übersenden, damit eventuelle Störungen der Nachweise durch Inhaltsstoffe der Lebensmittel festgestellt werden können.

32.6.5. Luftproben

Im Normalfall erfolgt die qualitative und quantitative Feststellung von Gasen und Dämpfen der Kampfstoffe in der Luft an Ort und Stelle mit den dafür vorgesehenen Mitteln, wie dem automatischen Kampfstoffanzeiger, den Indikatorröhrchen und den Nachweispapieren. In Zweifelsfällen jedoch, bei nicht eindeutiger Anzeige dieser Mittel, ist es erforderlich, eine Luftprobe zu späteren Untersuchungen im chemischen Labor zu entnehmen. Die in der Industrie angewandte Verfahrensweise mit der «Gasmaus» kommt bei den im Durchschnitt sehr geringen Konzentrationen der Kampfstoffe nicht in Frage. Eine Anreicherung bis zu einer Kampfstoffmenge, die über der Nachweisgrenze der analytischen Reaktion liegt, ist erforderlich. Hierfür bieten sich verschiedene Möglichkeiten, die sich einteilen lassen in Adsorptions- und Absorptionsverfahren und, speziell bei der Probennahme von festen Aerosolen, in das Filtrationsverfahren. Im allgemeinen genügt die qualitative Erfassung des Kampfstoffs, da die Konzentration in der Luft am Ort der Probennahme nur einen Augenblickszustand darstellt und sich in der Zeit bis zur Durchführung der Analyse ohnehin verändert. Quantitative Bestimmungen können erforderlich sein bei Laboruntersuchungen, zum Beispiel bei der Eichung eines Nachweisgeräts, wobei die Konzentration des Kampfstoffs in der in einer Kammer befindlichen oder mittels einer dynamischen Dosierapparatur erzeugten Prüfluft exakt bekannt sein muß. In diesen Fällen müssen neben der Einhaltung verschiedener anderer Bedingungen, wie bestimmter Temperatur und Luftgeschwindigkeit, das Volumen der Luftprobe und der Wirkungsgrad der Adsorption oder Absorption oder der Faktor der Wiedergewinnung des Kampfstoffs aus den Sorbentien bekannt sein.

32.6.5.1. Adsorption

Hierbei erfolgt die Anreicherung auf einem festen Adsorptionsmittel, das, analog dem Aufbau der Indikatorröhrchen, in einem Glasröhrchen (s. Bild 32.18) untergebracht

Bild 32.18 Gasadsorptionsröhrchen
a – Glaskugel; b – Gummischlauch; c – Glaswolle; d – Kieselgel; e – Glaswolle; f – Stopfen

ist, durch das mit Hilfe eines Gummiballs, einer Handpumpe (Pumpe des Kampfstoffanzeigers) oder einer elektrischen Pumpe die vergiftete Luft gesaugt wird. Welches Luftvolumen durch das Röhrchen gesaugt wird, hängt von der Leistungsfähigkeit der Pumpe und der zur Verfügung stehenden Zeit ab. Für eine systematische Analyse, wie sie beim Fehlen von Angaben über die Art des vorliegenden Kampfstoffs notwendig ist, sollten es wenigstens 30 bis 100 l bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 2 l/min sein.

Als Adsorptionsmittel finden Aktivkohle und Kieselgel Verwendung. Feinkörnige Aktivkohle adsorbiert die Kampfstoffe sehr wirksam und enthält eine hohe Adsorptionskapazität, hat jedoch den Nachteil, daß die adsorbierten Gase oder Dämpfe außerordentlich festgehalten werden und die Extraktion insbesondere der phosphororganischen Kampfstoffe Schwierigkeiten bereitet. Ein weiterer Nachteil ist, daß auf dem Adsorptionsmittel, bedingt durch den schwarzen Untergrund, kein farbbildender Nachweis direkt geführt werden kann. Die notwendige Extraktion des adsorbierten Kampfstoffs erfolgt, indem das Röhrchen mit einem geeigneten Lösungsmittel durchgespült wird. Es wird vorzugsweise Äthanol für die Extraktion verwendet. Eine intensivere Extraktion erreicht man durch Auskochen der Röhrchenfüllung mit Äthanol, danach wird noch heiß filtriert und im abgekühlten Extrakt der Nachweis geführt.

Kieselgel wird vor dem Einfüllen in die Röhrchen zur Erhöhung seiner Wirksamkeit nach folgendem Verfahren aktiviert: 100 g feinkörniges Kieselgel (0,25 bis 0,5 mm) werden mit 0,5 l Salzsäure (1 : 1 verdünnt) 2 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abgießen der Säure wird das Gel mit Wasser neutral gewaschen. Danach wird es mit etwa 0,5 l Äthanol ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Anschließend wird durch zweistündiges Erhitzen bei 300 bis 400 °C der Aktivierungsprozeß abgeschlossen. Das abgekühlte Kieselgel wird in einer dicht schließenden Glasflasche aufbewahrt und vor der Verwendung mit wenig Wasser angefeuchtet. Die Aufarbeitung der Kieselgelröhrchen soll spätestens 24 h nach der Adsorption des Kampfstoffs erfolgen, da die Stabilität, besonders der Alkylfluorphosphonate (bedingt durch hydrolytische Zersetzung auf dem Kieselgel, das immer Feuchtigkeit enthält), nicht groß ist. Die Stabilität der Fluorphosphororganyle kann erhöht werden, indem das Kieselgel vorher mit einer durch Phosphorsäure auf pH 4,0 eingestellten Kaliumdihydrogenphosphatlösung getränkt wird [274]. Die Extraktion des adsorbierten Kampfstoffs erfolgt vorzugsweise mit Azeton, das besonders für die Durchführung der Schönemann-Reaktion auf phosphorhaltige Kampfstoffe günstig ist.

Ein allgemein anwendbares Verfahren für die Erfassung toxischer Gase und Dämpfe in der Atmosphäre besteht darin, daß die zu untersuchende Luft bis zur Gleichgewichtseinstellung durch eine kurze gaschromatografische Säule geleitet wird. Dieses Probenahmerohr wird an die Trennsäule eines Gaschromatografen angeschlossen, und durch Erhitzen werden die

adsorbierten Giftstoffe in den Chromatografen überführt und dort getrennt und bestimmt. So wurde eine hohe Anreicherung erhalten, wenn die zu untersuchende Luft mit einer Geschwindigkeit von 0,5 bis 2 l/min durch 10 bis 15 cm lange Säulen aus Glas oder Stahl geleitet wurde, die mit 0,2–0,5 g porösen Kunststoffperlen (60–80 mesh) gefüllt waren. Dabei zeigte sich Chromosorb 101 für saure, Chromosorb 105 für niedrigsiedende und Tenax GC (ENKA) für basische, neutrale und hochsiedende Substanzen geeignet [317]. Die Adsorption von Pestiziden gelang mit 28 cm langen Rohren von 1,4 cm Durchmesser, die mit polyäthylenbeschichtetem Kieselgel gefüllt waren [318].

In der amerikanischen Armee wird ein Konzentrator für Dämpfe chemischer Kampfstoffe verwendet, der aus einem kurzen, beheizbaren Rohr besteht, das mit etwa 150 mg porösen Polymerperlen «Porapak», einem üblichen Füllmaterial für gaschromatografische Säulen, gefüllt ist. Beim Durchsaugen der Luftprobe werden die Kampfstoffdämpfe bei Umgebungstemperaturen adsorbiert und nach Anschluß des Konzentrators an einen Detektor, zum Beispiel den automatischen Kampfstoffanzeiger XM8, bei etwa 200 °C desorbiert und nachgewiesen.

32.6.5.2. Absorption

Eine Voraussetzung für eine wirkungsvolle Absorption der Kampfstoffe ist die Verwendung einer geeigneten Apparatur. Dafür kommen verschiedene Typen von Gaswaschflaschen in Frage. Am leistungsfähigsten sind diejenigen, deren Konstruktion eine schnelle Erneuerung der Flüssigkeitsschicht an der Berührungsfläche zwischen den beiden Phasen (Gas/Flüssigkeit) bewirkt. Das ist insbesondere bei den Fritten-waschflaschen (Bild 32.19) der Fall, die jedoch ein relativ hohes Volumen an Absorptionsflüssigkeit benötigen. Für den Feldgebrauch sind spezielle Ausführungen, wie sie Bild 32.20 zeigt, günstiger. Diese Geräte erfordern nur wenige Milliliter Lösungsmittel und haben den Vorteil, daß nach dem Herausnehmen des Absorptionsaufsatzes die Nachweisreagenzien ohne vorheriges Umfüllen des Absorptionsmittels zugesetzt werden können. Die Durchflußgeschwindigkeit der Luft soll nicht mehr als 0,5 bis 1 l/min betragen.

Die zweite wichtige Voraussetzung für eine hohe Absorption ist die Wahl des rich-

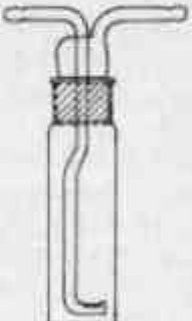


Bild 32.19
Jenaer Frittenwaschflasche

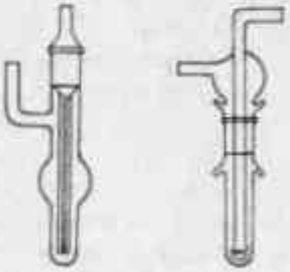


Bild 32.20
Gaswaschflaschen

tigen Lösungsmittels. Dabei müssen verschiedene Eigenschaften der Lösungsmittel berücksichtigt werden:

- physikalische Konstanten, die die Absorptionsleistung beeinflussen (Flüchtigkeit, Viskosität);
- Stabilität der Kampfstoffe im Lösungsmittel;
- Mischbarkeit mit den Nachweisreagenzien;
- Empfindlichkeit der Nachweise in dem betreffenden Lösungsmittel;
- Wirkung des Sonnenlichts auf das Lösungsmittel, zum Beispiel hinsichtlich der Bildung von Peroxiden, die die SCHÖNEMANN-Reaktion stören;
- Reinheit.

Allgemein anwendbar sind Äthanol und Isopropanol, die jedoch den Nachteil zu hoher Flüchtigkeit zeigen, so daß sie nur für geringere Luftvolumen geeignet sind. Speziell für die Absorption der phosphorhaltigen Kampfstoffe und den nachfolgenden Nachweis mit der Schönemann-Reaktion geeignet sind Hexylenglykol (2-Methyl-2,4-Pentandiol) [274] und Zyklohexanol [275]. Soll der Nachweis oder die Bestimmung der phosphorhaltigen Kampfstoffe mit der biochemischen Methode erfolgen, sind wäßriger Alkohol oder eine wäßrige Lösung von Pferdeblutserum geeignete Absorptionsmittel. Als reagierendes Absorptionsmittel kann 2%ige Natronlauge verwendet werden, wenn die Anwesenheit phosphororganischer Kampfstoffe an Hand des Nachweises der Hydrolyseprodukte Phosphonat und Fluorid (Sarin, Soman) oder Phosphat und Zyanid (Tabun) festgestellt werden soll.

Geht es darum, einen bestimmten Kampfstoff nachzuweisen, so besteht in einigen Fällen die Möglichkeit, eine stabile, sofort mit dem Kampfstoff reagierende Reagenzlösung in den Absorber zu füllen. Hinweise auf geeignete Reagenzlösungen findet man bei der Beschreibung der Nachweis- und Bestimmungsmethoden der einzelnen Kampfstoffe im Kapitel 28.

32.6.5.3. Filtration

Einige schwer verdampfbare Kampfstoffe wie VX, CS, Adamsit und Chloracetophenon und der Psychokampfstoff BZ liegen nach ihrer Anwendung in Aerosolform vor. Die Abscheidungswirkung der Waschflaschen auf Aerosolteilchen in der Größenordnung unter 8 µm ist unterschiedlich, im allgemeinen jedoch ungenügend, und die Teilchen mit der höchsten physiologischen Wirksamkeit, deren Größe bei 0,4 µm liegt, werden nur in geringem Maß erfaßt.

Diese Kampfstoffaerosole werden deshalb mit Hilfe geeigneter Filtermaterialien aus der Luft abgeschieden. Zur Pumpe des Kampfstoffanzeigers gehört ein Aufsatz, in den ein Rauchfilter oder ein entsprechend zugeschnittenes Stück Luftfilterpappe, eingesetzt werden kann. Die Extraktion der auf dem Filter zurückgehaltenen Kampfstoffteilchen erfolgt durch Behandlung mit siedendem Alkohol. Bei schwerlöslichen Kampfstoffen, wie Adamsit, ist die Extraktion mehrmals zu wiederholen.

Weitere Abscheidungsmöglichkeiten für Kampfstoffaerosole bieten Luftprobennahmeröhrchen, die an Stelle der Kieselgelschicht eine Wattefüllung haben, oder die Membranfilter. Letztere sind Filterblättchen aus speziell hergestellter Zellulose, die eine gute Durchlässigkeit für Luft und Gase, nicht aber für Aerosolteilchen haben. Der Durchmesser der Poren dieser Filter ist so bemessen, daß Partikel in der Größenordnung der Kampfstoffaerosole nicht hindurchpassen und auf der Oberfläche abgeschieden werden. Eine zweckmäßige Halterung für die Membranfilter zeigt Bild 32.21. Ein Vorteil der Membranfilter ist ihre Löslichkeit in einer Reihe organischer Lösungsmittel, wodurch die quantitative Erfassung des abgeschiedenen Aerosols sehr erleichtert wird.

32.6.6. Kennzeichnung der Proben

Von größter Wichtigkeit für die weitere Untersuchung der Proben ist die bei der Entnahme und vor der Weiterleitung erfolgende, genaue Kennzeichnung. Zum Teil können die notwendigen Angaben auf dem Etikett der Probenverpackung vermerkt werden, eine weitergehende Beschreibung der Probe wird auf einem Meldeformular gegeben. Die wichtigsten Punkte für die Kennzeichnung von Proben sind:

- Ort und Objekt der Probennahme (bei Proben, die im Gelände entnommen wurden, Angabe der geografischen Lage an Hand der Karte oder auf einer beigefügten Skizze);
- Zeit der Probennahme;
- Beobachtungen, die auf die Anwendung chemischer Kampfstoffe durch den Gegner schließen lassen;
- Art der Kampfstoffanwendung;
- Beschreibung von bemerkten Vergiftungssymptomen;
- Wetterverhältnisse zwischen dem Zeitpunkt der Vergiftung und der Probennahme;
- Ergebnisse der Untersuchung mit einfachen Nachweismitteln (Papiere, Pulver, Indikatorröhrchen) oder mit einem Nachweissatz.

Hinzu kommen je nach Art der Probe spezielle Angaben, zum Beispiel bei Lebensmittelproben die Beschreibung der Verpackung oder bei Wasserproben aus offenen Gewässern die Abmessungen der Wasserstelle. Bei Proben der chemischen Kontrolle

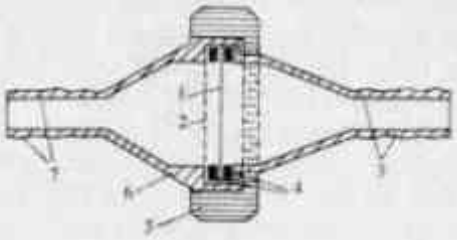


Bild 32.21 Halterung für Membranfilter
1 – Membranfilter; 2 – Metallsieb; 3 – Anschlußstück für die Staubluftzufuhr; 4 – Gummidichtung; 5 – Mutter; 6 – Gewinde; 7 – Luftausgang (entnommen aus: Lotts, K.: Nachweisgeräte für giftige Gase, Dämpfe und Staube, Berlin 1962, S. 124)

ist anzugeben, von welchem Kampfstoff die Anwesenheit beziehungsweise die Konzentration zu bestimmen ist. Der mit der Probennahme beauftragte Aufklärer muß sich stets bewußt sein, daß er durch sorgfältige Kennzeichnung der Probe in entscheidendem Maß den Zeitbedarf für die Untersuchung der Probe und damit die Schnelligkeit und Richtigkeit der zu treffenden Maßnahmen beeinflußt.

32.6.7. Geräte zur Probenentnahme

Für die Entnahme der verschiedenen Proben werden einige Geräte und Aufbewahrungsbehälter benötigt, die, sofern sie nicht aus der Ausrüstung eines tragbaren oder fahrbaren chemischen Feldlabors entnommen werden können, zweckmäßigerweise in einem gesonderten Gerätesatz zusammengestellt und vom Aufklärer mitgeführt werden. Die Unterbringung der Probennahmegeräte kann in einer Segeltuchtasche, einem Blechkasten oder einem größeren Holzkoffer erfolgen, wobei der Umfang dem Einsatzbereich und der Transportmöglichkeit angepaßt werden muß. Ein Gerätesatz, der für die Entnahme und den Transport aller in Frage kommenden Probenarten geeignet ist, sollte enthalten:

- Wasserprobennehmer;
- Scheidetrichter für die Extraktion von Wasserproben an Ort und Stelle;
- Schaufel für die Entnahme von Bodenproben;
- Schöpfkelle;
- Sonde für die Entnahme von Lebens- und Futtermitteln aus Säcken;
- Löffel;
- Spatel;
- Schablone mit einem rechteckigen Ausschnitt von 10 cm × 10 cm;
- Wattetupfer für die Entnahme von Wischproben;
- Lösungsmittel (Benzin, Alkohol) zum Anfeuchten der Tupfer;
- Messer;
- Schere;
- Pinzette;
- Luftpumpe aus dem Kampfstoffanzeiger mit Luftfilteraufsatz;
- Kieselgelröhrchen und Luftfilter für Proben von Dämpfen und Schwebstoffen;
- Flaschen, Reagenzgläser mit Stopfen, Schraubgläser und Folienbeutel für die Aufbewahrung und den Transport der Proben;
- Textilklebeband (Lenkerband) zur Kennzeichnung der Probenbehälter;
- Meldeformulare und Bleistifte;
- Taschenlampe.

32.7. Vorbereitung der Proben

Von den verschiedenartigen Proben, die einem chemischen Feldlaboratorium zur Untersuchung zugeleitet werden, sind nur die Wasserproben, die Absorptionslösungen bei Luftproben und die Proben von reinen Kampfstoffen für die unmittelbare Anwendung der analytischen Methoden geeignet. Der in Erd- und Lebensmittelproben und ähnlichen Probenmaterialien befindliche Kampfstoff ist verständlicherweise der direkten Behandlung mit den Reagenzien für eine Farb- oder Fällungsreaktion nicht zugänglich. Die Aufgabe der Probenvorbereitung ist es, den Kampfstoff aus der Probe in ein Milieu zu bringen, das für den Nachweis oder die Bestimmung geeignet ist.
Die wichtigsten Verfahren für diesen Zweck sind die Extraktion mit Lösungsmitteln und die Luftextraktion. Die Extraktionsverfahren erfüllen gleichzeitig die zweite Aufgabe der Probenvorbereitung, die Anreicherung der Kampfstoffe. In vielen Fällen ist die Empfindlichkeit des Nachweisverfahrens nicht ausreichend, um den in sehr geringer Konzentration vorliegenden Kampfstoff ohne vorherige Anreicherung zu erfassen. Für das Feldlabor sind besonders die selektiven Verteilungsverfahren (Flüssig-flüssig-Extraktion) geeignet. Man soll bei Proben der chemischen Aufklärung bestrebt sein, die Extraktion einer großen Probenmenge mit einer geringen Menge Lösungsmittel durchzuführen, um eine hohe Kampfstoffkonzentration im Extrakt zu erreichen. Proben der chemischen Kontrolle sind zur möglichst vollständigen Erfassung des Kampfstoffs mit größeren Mengen Lösungsmittel gründlich zu extrahieren.
Die Extraktion mit Lösungsmitteln erfolgt im allgemeinen durch Übergießen eines Teiles des zerkleinerten Probenmaterials mit dem Lösungsmittel in einem Becherglas. Das Lösungsmittel soll einige Millimeter über der Probe stehen. Nach gründlichem Vermischen wird abgesaugt oder abfiltriert. Ob in der Kälte oder unter Erwärmen des Lösungsmittels gearbeitet werden muß, ist von der Löslichkeit des Kampfstoffs und vom Probenmaterial abhängig. Selbstverständlich können für die Extraktion auch spezielle Extraktionsapparate, wie der nach Soxhlet, verwendet werden. Diese Apparate haben den Vorteil geringen Lösungsmittelbedarfs und gleichzeitiger Extraktion und Filtration in einem Arbeitsgang. Sie benötigen jedoch eine Heizquelle und mehr Platz, auch ist ihre Entgiftung schwieriger, weshalb sie vor allem für größere Untersuchungseinrichtungen in Frage kommen.
Geeignete Lösungsmittel für die Extraktion bei kampfstoffanalytischen Untersuchungen sind Äthanol, Petroläther, Äther, Dichloräthan, Chloroform und andere organische Lösungsmittel sowie Wasser. Welches Lösungsmittel verwendet wird, ist von der Art und Löslichkeit des Kampfstoffs, dem Probenmaterial und der vorgesehenen Analysenmethode abhängig. Chlorierte Lösungsmittel, wie Dichloräthan und Chloroform, reagieren zum Beispiel mit dem Thymolphthaleinreagens für den Yperitnachweis und dürfen in diesem Fall nicht verwendet werden, während sie für die nachfolgenden Unterscheidungsreaktionen der phosphorhaltigen Kampfstoffe oder die Extraktion der Alkaloide geeignet sind. Die Verwendung mit Wasser mischbarer Lösungsmittel ist immer von Vorteil, um mit wäßrigen Reagenzien homogene Mischungen zu er-

halten. Der Siedepunkt des zur Extraktion verwendeten Lösungsmittels muß bedeutend niedriger als der des Giftstoffs liegen, wenn der Extrakt eingedampft werden soll. Die Reinheit des Lösungsmittels muß so hoch sein, daß auch beim Eindampfen größerer Volumina durch Anreicherung von Verunreinigungen keine Störung der Analyse entsteht. Soll der Giftstoff im Extrakt spektralfotometrisch (UV, IR) bestimmt werden, muß das Spektrum des Lösungsmittels im betreffenden Bereich leer sein. Ein weiterer Grundsatz ist, daß man ein Lösungsmittel verwendet, welches möglichst nicht oder nur in geringem Maß störende Inhaltsstoffe des Probenmaterials extrahiert. Das ist natürlich nicht immer zu verwirklichen. Findet man kein geeignetes Lösungsmittel und besteht keine Möglichkeit, diese störenden Inhaltsstoffe durch entsprechende Behandlung des Extrakts zu entfernen, muß das Verfahren der Luftextraktion angewandt werden. Die Entfärbung der alkoholischen Extrakte kann durch Behandlung mit Aktivkohlepulver und Filtration in der Wärme erfolgen, in größeren Untersuchungsstellen ist eine Reinigung der Extrakte durch Säulenchromatografie möglich. Ist bei der Extraktion aus verschiedenen Gründen die Verwendung eines größeren Lösungsmittelvolumens unumgänglich, so wähle man ein möglichst leichtflüchtiges Lösungsmittel, um das Volumen durch vorsichtiges Eindampfen oder Abdestillieren, eventuell im Vakuum, ohne große Verluste an Kampfstoff verringern zu können. Werden für die Extraktion mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel, wie Äther, Benzol, Toluol, Dichloräthan oder Petroläther, verwendet, kann eine Trübung der Extrakte durch Wasser bedingt sein. Die Trocknung eines solchen Extrakts erfolgt durch Zugabe einer kleinen Menge wasserfreien Natriumsulfats und kräftiges Schütteln. Bleibt die Trübung nach dieser Behandlung bestehen, so handelt es sich um Schwebeteilchen, die ein für das betreffende Probenmaterial nicht geeignetes Filter passiert haben. In diesem Fall wird der Extrakt nochmals durch ein dichteres Filter gegossen.

Bei der erwähnten Luftextraktion wird ein Luftstrom durch das locker aufgeschüttelte Probenmaterial und dann durch eine Waschflasche mit einem den Kampfstoff absorbierenden Lösungsmittel geleitet. Die Probe befindet sich dabei in einer zweiten Waschflasche oder besser in einem Trockenrohr in U-Form und wird in einem Wasserbad auf etwa 50 °C erwärmt. Mit Hilfe eines Gummigebläses oder einer Pumpe wird ein trockner Luftstrom durch die Probe und dann durch die mit dem Probengefäß verbundene Waschflasche gesaugt. Die Luftextraktion erfordert längere Zeit (30 bis 120 min) und ist nur für leichter flüchtige Kampfstoffe geeignet. Schwer flüchtige Kampfstoffe wie VX und Adamsit sowie Alkaloide und toxische Kationen und Anionen werden durch dieses Extraktionsverfahren nicht erfaßt. An Stelle der Waschflasche mit dem Lösungsmittel kann der Luftstrom auch durch ein Indikatorröhrchen oder eine Waschflasche mit einer stabilen Reagenzlösung geleitet werden, wodurch der in der Probe enthaltene Kampfstoff sofort angezeigt wird.

Genügt der qualitative Nachweis des Giftstoffs, so bietet sich oftmals die Möglichkeit, aus dem vorhandenen Probenmaterial stärker vergiftete Anteile herauszusuchen und für die Extraktion zu verwenden. Für quantitative Bestimmungen im Rahmen der

chemischen Kontrolle wird das Probenmaterial sorgfältig gemischt, und gewogene Anteile werden extrahiert. Eine Teilung des Probenmaterials, das für die Untersuchung verwendet wird, ist zweckmäßig, um mehrere Extraktionsverfahren mit verschiedenen Lösungsmitteln anwenden zu können. Es ist kaum möglich, detaillierte Arbeitsanleitungen für alle in der Praxis möglichen Fälle vorzuschreiben. Im folgenden sollen einige wichtige Hinweise für die Vorbereitung bestimmter Probenarten gegeben werden, die als Richtlinie für diese Arbeiten dienen können.

a) Bodenproben

Als Lösungsmittel für die Extraktion werden Äthanol, Petroläther und Wasser verwendet. Bei einer Färbung des Alkoholextrakts wird diesem eine Spatelspitze pulverförmiger Aktivkohle zugesetzt. Nach gründlichem Durchschütteln wird erwärmt und noch heiß filtriert. Aus dem wäßrigen Extrakt können mit Dichloräthan die phosphorhaltigen Kampfstoffe ausgeschüttelt werden.

b) Pflanzenproben

Zweckmäßig ist bei frischen Pflanzen die kurzzeitige Extraktion mit Petroläther ohne Erwärmen. Mit Äthanol sollte maximal 1 min in der Kälte extrahiert werden, jedoch ist auch dann ein Herauslösen des grünen Blattfarbstoffs Chlorophyll oftmals nicht zu vermeiden, und eine Entfärbung mit Aktivkohle ist notwendig.

c) Wasserproben

Bei genügend hoher Kampfstoffkonzentration kann die Wasserprobe ohne weitere Behandlung für die Analyse verwendet werden. In der Mehrzahl der Fälle sind jedoch Spuren nachzuweisen oder zu bestimmen, und eine Anreicherung ist erforderlich. Diese Anreicherung ist durch Ausschütteln von Teilen der Wasserprobe mit Lösungsmitteln, die mit Wasser nicht mischbar sind, möglich. In einem Scheidetrichter werden 50 oder 100 ml der Probe mit 2 oder 5 ml Lösungsmittel geschüttelt, nach dem Absetzen der Schichten wird das Lösungsmittel abgetrennt und kann nochmals zum Ausschütteln eines weiteren Teiles der Wasserprobe verwandt werden. Für die Extraktion von Schwefelyperit ist Petroläther, von phosphorhaltigen Kampfstoffen Dichloräthan geeignet. VX, Alkaloide und Stickstoffyperit werden nach dem Alkalisieren der Wasserprobe mit Chloroform ausgeschüttelt. Für die Extraktion von VX aus Wasserproben ist Dichlormethan geeignet [327]. Der Verteilungskoeffizient, den VX beim pH-Wert 11,0 zwischen Dichlormethan und Wasser hat, ist größer als 50:1. Beim Extrahieren von 25 ml Wasser, das durch Zugabe einiger Tropfen 0,1 N NaOH auf pH 11 eingestellt wurde, mit 2 · 5 ml Dichlormethan gehen mehr als 99% des VX in das Lösungsmittel über. Nach Zugabe einiger Tropfen Salzsäure zum Extrakt und schonendem Verdampfen des Lösungsmittels verbleibt ein Rückstand, der mit wenig Wasser aufgenommen wird. Durch dieses Extraktionsverfahren wird nicht nur eine bedeutende Anreicherung und damit Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit erzielt, sondern es ist auch möglich, VX aus einem Gemisch mit den anderen phosphororganischen Kampfstoffen abzutrennen. Zwar geht auch Sarin zum Teil in das Dichlormethan über, der Ver-

teilungskoeffizient zwischen Dichlormethan und Wasser liegt bei 17 : 1, aber der Unterschied in den Hydrolysegeschwindigkeiten zwischen VX und Sarin ist so groß, daß Sarin beim pH 11 nach wenigen Minuten vollständig hydrolisiert ist, während die VX-Konzentration praktisch unverändert bleibt. Durch die Bestimmung der Hemmwirkung (siehe Abschnitt 29.2.3.) vor und nach der Hydrolyse bei pH 11 ist es möglich, eine Unterscheidung zu treffen, ob einer der fluorphosphororganischen Kampfstoffe oder VX vorliegt. Ein höherer Grad der Anreicherung wird erzielt, wenn man ein entsprechendes Volumen der Wasserprobe durch ein mit feinkörniger Aktivkohle gefülltes Röhrchen laufen läßt und die Kohle danach mit Äthanol extrahiert.

Das Anreicherungsverfahren mit Aktivkohle eignet sich nicht für Schwefelyperit, da dieser Kampfstoff auf der Kohle durch Beschleunigung der Hydrolyse schnell zerstört wird.

Falls im Anschluß an eine Anreicherung durch Extraktion eine quantitative Bestimmung des Kampfstoffs erfolgen soll, ist zu beachten, daß der Kampfstoff nicht quantitativ, sondern nur in einem vom Verteilungsverhältnis zwischen der wäßrigen und der organischen Phase abhängigen Prozentsatz in das Lösungsmittel übergeht. So werden zum Beispiel bei der Extraktion von 100 ml einer mit Schwefelyperit vergifteten Wasserprobe mit 5 ml Petroläther etwa 75% des Yperits erfaßt. Dieser Wert ist bei der Berechnung der Analyse zu berücksichtigen. Findet man beispielsweise nach der Extraktion von 100 ml der Wasserprobe im Petrolätherextrakt 0,06 mg Schwefelyperit, so errechnet sich die tatsächliche Konzentration je Liter Wasser wie folgt:

$$\frac{0{,}06 \cdot 100}{75} \cdot 10 = 0{,}8 \text{ mg/l}.$$

d) Lebensmittelproben

Die Abtrennung der Giftstoffe aus Lebensmittelproben ist der schwierigste Fall der Probenvorbereitung. Das beruht auf der verhältnismäßig stabilen Absorption und Adsorption der meisten Kampfstoffe in den Lebensmitteln, der bei fetthaltigen Lebensmitteln sehr gleichmäßigen Verteilung in der gesamten Probe und besonders auf der Vielzahl der möglichen störenden Inhaltsstoffe, die durch das Extraktionsmittel herausgelöst werden können. Bei der Untersuchung von Lebensmittelproben kommt deshalb der Luftextraktion große Bedeutung zu. Alkaloide und toxische Kationen und Anionen werden mit heißen Wasser extrahiert. Speziell bei Alkaloiden ist es zweckmäßig, das Wasser mit Salzsäure schwach anzusäuern, der erhaltene Extrakt wird dann nach dem Alkalisieren mit Natronlauge mit Chloroform ausgeschüttelt. Arsenhaltige Kampfstoffe und ihre Zersetzungsprodukte werden in einem Teil der Probe nach deren vollständiger Mineralisierung direkt bestimmt.

32.8. Systematik des qualitativen Nachweises von chemischen Kampfstoffen im Feldlabor

Aus dem Meldeformular, das den zur Untersuchung in das Feldlabor gelangenden Proben der chemischen Aufklärung beigefügt ist, werden in der Mehrzahl der Fälle Informationen über den Typ des vorliegenden Kampfstoffs zu entnehmen sein. Der Feldlaborant versucht dann nach entsprechender Vorbereitung der Probe den vermuteten Kampfstoff durch eine spezielle chemische oder biochemische Reaktion nachzuweisen.

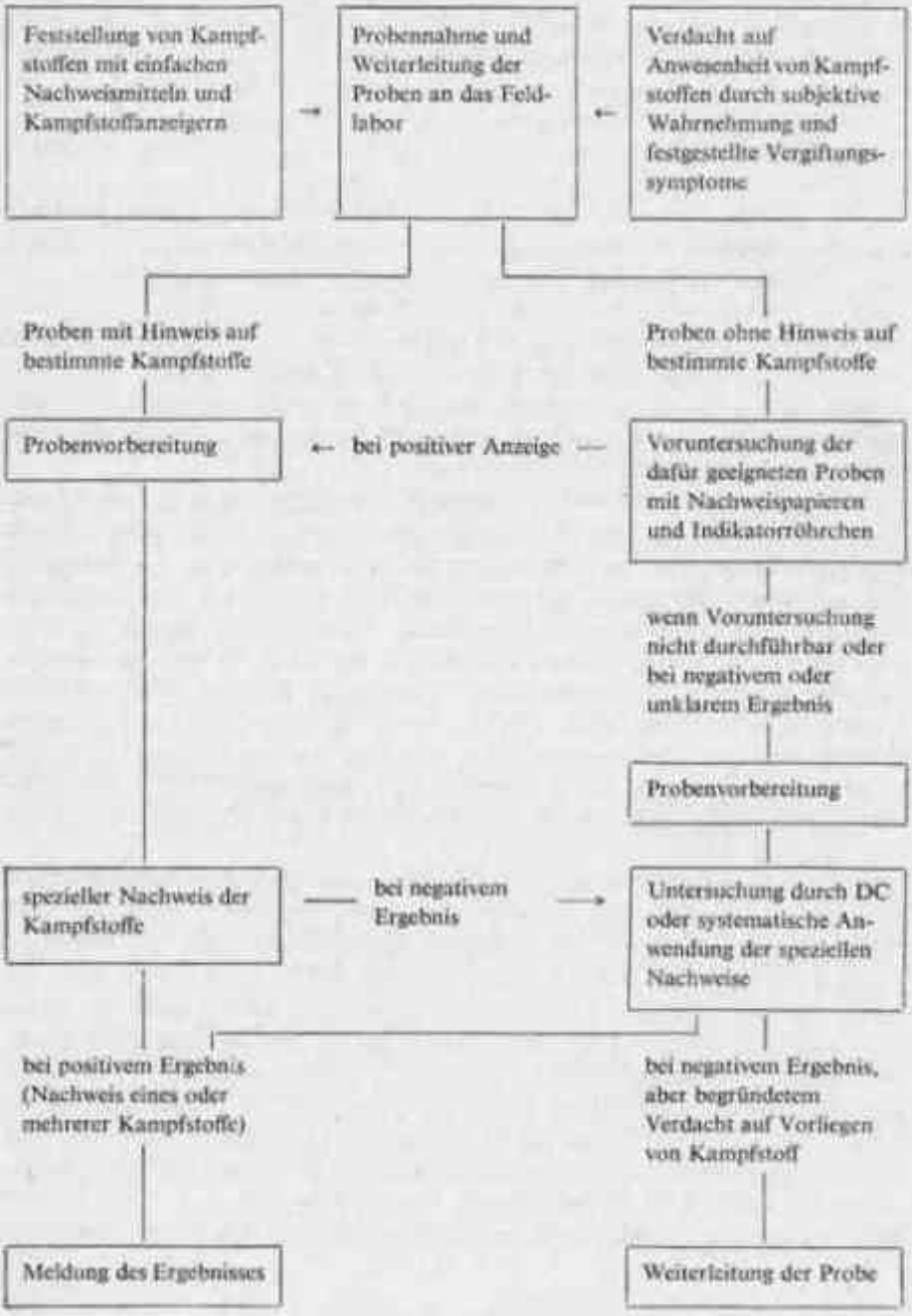
In einigen Fällen können derartige Angaben auf dem Meldeformular fehlen, aus denen Rückschlüsse auf das Vorliegen eines bestimmten Kampfstoffs gezogen werden können. Es ist möglich, daß ein an sich bekannter Kampfstoff vorliegt und das Meldeformular auf Grund verschiedener Umstände bei der Probennahme unvollständig ausgefüllt wurde. Es kann aber auch der Fall sein, daß es sich um einen vom Gegner erstmals eingesetzten und bisher nicht bekannten Kampfstoff handelt und der Meldezettel deshalb keine auf einen bekannten Kampfstoff hinweisenden Angaben über Vergiftungssymptome oder Ergebnisse von Voruntersuchungen mit einfachen Nachweismitteln und Indikatorröhrchen enthalten kann.

Ergibt der Versuch, den an Hand der Angaben des Meldeformulars vermuteten Kampfstoff nachzuweisen, ein negatives Ergebnis oder fehlen solche Hinweise auf dem Meldeformular, so muß die Probe systematisch untersucht werden. Die Einhaltung einer gewissen Systematik ist unerläßlich, bei einem planlosen «Drauflosarbeiten» würde die schnelle Gewinnung eines zuverlässigen Untersuchungsergebnisses nur vom glücklichen Zufall abhängig sein. Die Anzahl und die Art der für die Anwendung im Feldlabor geeigneten Nachweismethoden mit genügender Empfindlichkeit und Selektivität setzt diesem Unterfangen allerdings bestimmte Grenzen. Die nachfolgenden Hinweise sind deshalb allgemeiner Natur und können unter Berücksichtigung der weiteren Verbesserung der Nachweisverfahren als Ausgangspunkt für Überlegungen zur Systematisierung und damit Rationalisierung der Untersuchungsarbeit im Feldlabor dienen.

Den Beginn der Arbeit kann die Untersuchung der dafür geeigneten Proben mit Indikatorröhrchen in Verbindung mit dem Luftextraktionsverfahren bilden. Aus dem Probenmaterial isolierbare Tropfen flüssiger Kampfstoffe können mit Nachweispapieren geprüft werden. Ob bei positiver Anzeige mit diesen Nachweismitteln die Anwesenheit der angezeigten Kampfstoffe nochmals durch Anwendung der speziellen Nachweisverfahren bestätigt werden muß, ist von der Spezifität der verwendeten Nachweispapiere und Indikatorröhrchen abhängig. Ergibt die Voruntersuchung ein negatives oder unklares Ergebnis, so werden die Proben für die systematische Untersuchung vorbereitet. Bei den für die Anwendung der bekannten Methoden der Voruntersuchung nicht geeigneten Probenarten, zum Beispiel Wasserproben, wird sofort mit der Vorbereitung auf die systematische Untersuchung begonnen.

Falls Tropfen oder Kristalle von Kampfstoffen aus dem Probenmaterial isoliert wer-

Schema 32.1 Schema der Arbeitsstufen bei der Untersuchung von Proben der chemischen Aufklärung



den können oder durch Extraktion stärker vergifteter Proben Lösungen mit genügend hoher Konzentration erhalten werden können sowie bei der Untersuchung des Inhalts von Fundmunition, ist die Anwendung der dünnschichtchromatografischen Trennung und Identifizierung von Vorteil. Andere Probenarten, zum Beispiel Wasserproben, bei denen die Anwendung der Dünnschichtchromatografie auf Grund der geringeren Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens eine aufwendige Anreicherung erfordert, werden günstiger durch systematische Anwendung der speziellen Nachweise untersucht.

Falls in der Probe mit den im Feldlabor vorhandenen Mitteln kein Kampfstoff oder Sabotagegift nachgewiesen werden kann, andererseits auf Grund der Ergebnisse der Aufklärung ein begründeter Verdacht auf das Vorliegen eines Giftstoffs in der Probe besteht, wird der restliche Teil der Probe zusammen mit einem Bericht über die durchgeführten Untersuchungen an die nächstgrößere Laboreinheit weitergeleitet.

32.8.1. Der systematische Nachweis chemischer Kampfstoffe durch dünnschichtchromatografische Trennung und Identifizierung

Die dünnschichtchromatografische Methode zum Nachweis der chemischen Kampfstoffe im Feldlabor ist anwendbar, wenn die durch Auflösen von Probensubstanz oder durch Extraktion von Probenmaterialien erhaltenen Lösungen mindestens eine Kampfstoffkonzentration von 0,1 mg/ml enthalten. Eine Ausnahme bildet der dünnschichtchromatografisch-enzymatische Nachweis der phosphororganischen Kampfstoffe, mit dem noch Grenzkonzentrationen von 0,001 mg/ml erfaßbar sind. Um die Verluste an Kampfstoff durch Beschleunigung der Hydrolyse bei dem meist notwendigen Eindampfen der Extrakte zu verringern, werden feuchte Probenmaterialien wie Bodenproben vor der Extraktion mit einem Trockenmittel, zum Beispiel wasserfreiem Natriumsulfat, vermischt.

Für die Arbeiten im Feldlabor sind insbesondere Fertigfolien geeignet. Die Trennstrecke soll im Interesse einer kurzen Analysendauer nicht größer als 8 bis 10 cm sein. Die Entwicklungszeit liegt dann bei den meisten Fertigfolien und Fließmitteln im Bereich von 10 bis 20 Minuten. Eine ausschließliche Auswertung an Hand der R_f-Werte ist bei der kurzen Trennstrecke nicht ausreichend für die Identifizierung der Kampfstoffe, zumal auch die Bedingungen des Feldlabors die Reproduzierbarkeit der R_f-Werte ungünstig beeinflussen. Eine höhere Sicherheit des Ergebnisses wird erreicht, wenn mit einem geeigneten Fließmittelgemisch eine Auftrennung der Kampfstoffe in Zonen bewirkt und innerhalb dieser mit verschiedenen spezifischen Sprühreagenzien eine Anfärbung der Kampfstoffflecken vorgenommen wird. Bei einer möglichen Variante dieser Arbeitsweise kann zum Beispiel wie folgt vorgegangen werden: Jeweils 5 bis 10 µl der Probenlösung werden auf einer 10 cm · 10 cm großen Fertigfolie auf drei Startpunkten aufgetragen. Das Chromatogramm wird in einer S-Kammer mit geringem Lösungsmittelbedarf auf einer 8 cm langen Trennstrecke entwickelt. Nach

dem Herausnehmen aus der Trennkammer und dem Verdampfen des Lösungsmittels wird das Chromatogramm in die drei Bahnen zerschnitten. Die erste Bahn wird mit einem allgemein anzeigenden Nachweisreagens besprüht, wobei Kaliumpermanganat- oder Jodlösung oder Thio-Michler-Keton verwendet werden können. Auf der zweiten Bahn erfolgt der Nachweis der phosphororganischen Kampfstoffe mit der dünnschichtchromatografisch-enzymatischen Methode. Die dritte Bahn wird dann unter Beachtung des R_f-Wertes der mit dem allgemeinen Reagens erhaltenen Flecken zur Identifizierung der anderen Kampfstoffe mit spezifischen Sprühreagenzien benutzt, wobei sie erforderlichenfalls zwecks Anwendung mehrerer Reagenzien bei Vorliegen eines Kampfstoffgemischs quer zerschnitten werden kann. Der spezifische Nachweis erfolgt mit den im Kapitel 31.7.3. angegebenen Sprühreagenzien, von denen als Beispiele 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin für den Nachweis der Yperite, Chinon für den Nachweis von CS oder Schwefelsäure für den Nachweis von BZ und Adamsit genannt sein sollen. Diese Arbeitsweise würde innerhalb von 30 bis 40 Minuten die sichere Identifizierung der bekannten chemischen Kampfstoffe ermöglichen.

32.8.2. Die Identifizierung der Kampfstoffe durch systematische Anwendung der speziellen Nachweise

Die Reihenfolge, in der die Nachweise angewendet werden, wird durch die Gefährlichkeit der Kampfstoffe und die Probenart bestimmt. Proben, bei denen unter Beachtung der Einsatzprinzipien und der Eigenschaften der Kampfstoffe die Möglichkeit der Vergiftung mit allen Kampfstoffen besteht, werden zuerst auf die phosphororganischen Kampfstoffe, dann auf Yperite und BZ, danach auf arsenhaltige Kampfstoffe und die reizerregenden Kampfstoffe geprüft. Nach Durchführung der Kampfstoffnachweise wird die Probe auf die Anwesenheit von Sabotagegiften (Alkaloide, Fluorazetate, toxische Kationen und Anionen) untersucht. Während der Nachweis der phosphororganischen Kampfstoffe und der Yperite in jedem Fall vorrangig durchgeführt werden sollte, kann die Reihenfolge der weiteren Prüfungen in Abhängigkeit von der Probenart variiert werden. So sollte zum Beispiel bei der Untersuchung einer Wasserprobe die Prüfung auf die Sabotagegifte vor dem Nachweis der reizerregenden Kampfstoffe erfolgen. Bei der Untersuchung der Füllung von gegnerischen Einsatzmitteln sollte, falls die Kennzeichnung nicht schon eindeutig auf den Kampfstoff hinweist, die Prüfung auf reizerregende Kampfstoffe durchgeführt werden, während der Nachweis von Sabotagegiften keinen Sinn hat. Sabotagegifte sind wiederum bei der Untersuchung von Lebensmittelproben zu berücksichtigen, und die Prüfung auf reizerregende Kampfstoffe kann hier entfallen. Der Feldlaborant sollte außerdem stets versuchen, unter Nutzung seiner Kenntnisse über die Eigenschaften der Kampfstoffe den Untersuchungsgang abzukürzen. Ein einfaches Beispiel soll das verdeutlichen. Wenn in einem Probenmaterial gelbgrüne Kristalle zu erkennen und möglicherweise zu isolieren sind, sollte sofort der schnell auszuführende Nachweis auf Adamsit erfolgen und erst bei einem

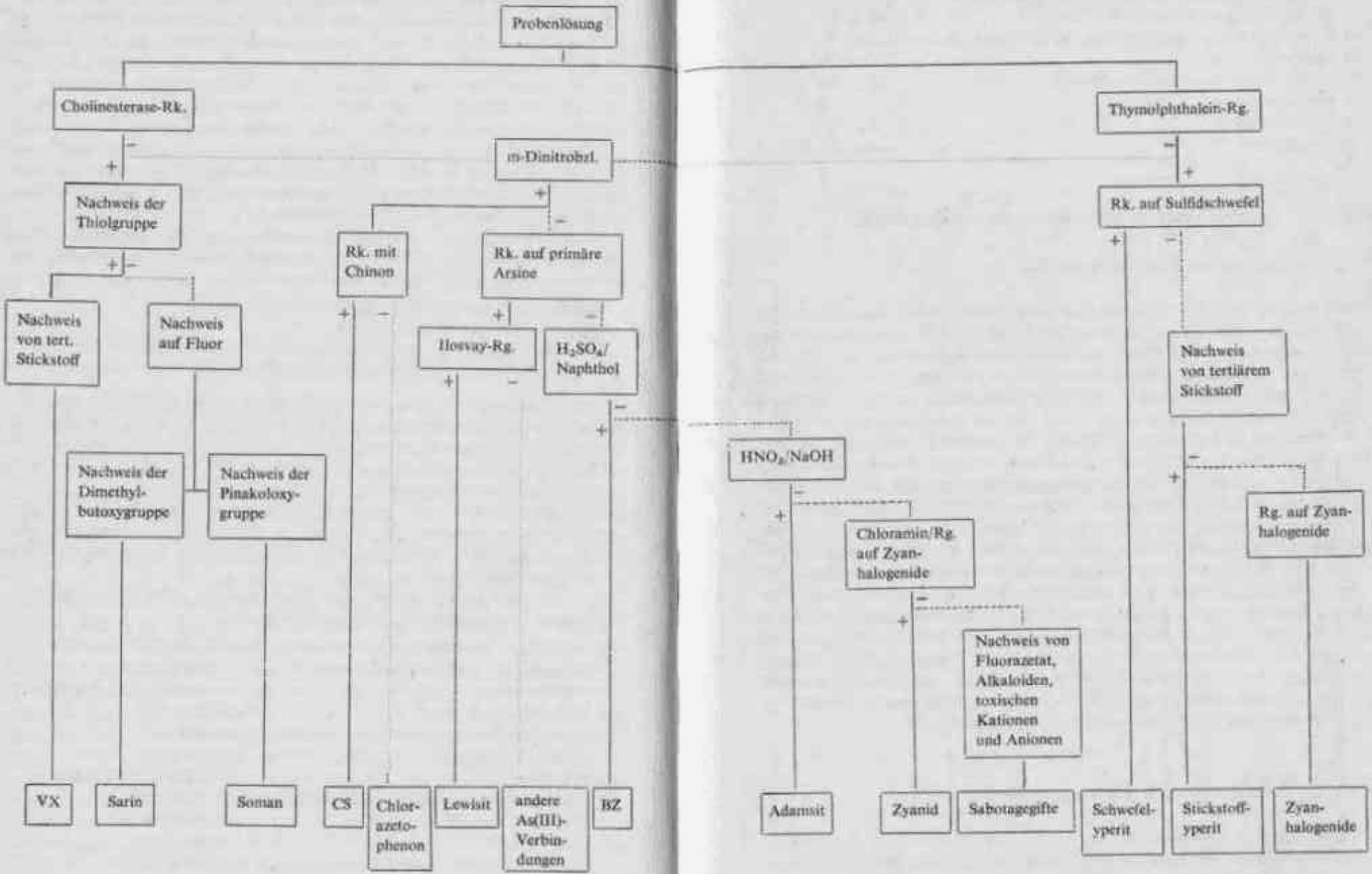
eventuellen Fehlschlagen auf andere Kampfstoffe geprüft werden, von denen bekannt ist, daß sie in kristalliner Form zum Einsatz kommen können. Eine Prüfung der Lösung oder des Extraktes auf phosphororganische Kampfstoffe oder Yperite wäre in einem solchen Fall nur Zeitverschwendung. Bei der Untersuchung einer flüssigen Kampfstoffprobe wäre andererseits eine Prüfung auf Kampfstoffe sinnlos, die nur in fester Form zum Einsatz kommen können. Hierbei wäre allerdings zu berücksichtigen, daß einige derartige Kampfstoffe, gelöst in anderen flüssigen Kampfstoffen oder in Lösungsmitteln, eingesetzt werden. Bei einer flüssigen Kampfstoffprobe wäre es nach negativ verlaufener Prüfung auf phosphororganische Kampfstoffe und Yperite auch statthaft, die Maske abzusetzen und eine Geruchsprüfung (Schnüffelprobe) durchzuführen, wodurch einige typisch riechende reizerregende Kampfstoffe oder Lewisit, Diphosgen oder Blausäure erkannt werden können.
Bei der Untersuchung von Proben, bei denen die Prüfung auf alle Kampfstoffe sinnvoll ist, kann zunächst durch Anwendung der folgenden Gruppennachweismethoden eine Unterteilung der Kampfstoffe erreicht werden:

- Biochemischer Nachweis auf Cholinesteraseinhibitoren
- Thymolphthaleinreagens auf Yperite
- Nachweis der reizerregenden Kampfstoffe mit m-Dinitrobenzol
- Gutzeit-Nachweis auf primäre Arsenverbindungen

Danach erfolgt innerhalb der Gruppen die Identifizierung der einzelnen Kampfstoffe; ferner werden Einzelnachweise auf einige Kampfstoffe (BZ, Adamsit) durchgeführt. Die Prüfung auf Blausäure, Zyanhalogenide, Phosgen und Diphosgen kann mit dem kombinierten Indikatorröhrchen (3 grüne Ringe) oder mit Nachweispapieren erfolgen. Der gesamte Untersuchungsgang ist im Schema 32.2 dargestellt.
Selbstverständlich bieten sich unter Benutzung der im Kapitel 28. beschriebenen Nachweisreaktionen weitere Möglichkeiten zur Ausarbeitung derartiger Schemen. Aus der Tabelle 32.7 können die Anwendungsmöglichkeiten für einige wichtige Nachweisverfahren entnommen werden.
Die in der Tabelle 32.7 angeführten Nachweisreagenzien (die genaue Beschreibung der Verfahren wird im Kapitel 28 gegeben) sind folgende:

1. Biochemische Reaktion der Cholinesteraseinhibitoren Seite 404
2. Schönemann-Reaktion (Amin/Peroxid) Seite 306, 316
3. 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin Seite 310, 320, 336, 362, 372
4. Thymolphthaleinreagens Seite 324
5. Thioharnstoff und ammoniakalische Nickelsalzlösung Seite 323
6. Kupfer(II)-azetat und o-Dianisidin Seite 331
7. Dragendorff-Reagens Seite 314, 334, 338
8. Natriumäthylat und Nitroprussidnatrium Seite 270
9. Schwefelwasserstoff Seite 341, 395
10. Ilosvay-Reagens Seite 343
11. Salpetersäure und Kaliumhydroxid Seite 344

Schema 32.2


Probenlösung
Cholinesterase-Rk.
Nachweis der Thiolgruppe
Nachweis von tert. Stickstoff
Nachweis auf Fluor
Nachweis der Dimethyl-butoxygruppe
Nachweis der Pinakoloxy-gruppe
VX
Sarin
Soman
m-Dinitrobzl.
Rk. mit Chinon
Rk. auf primäre Arsine
Hosvay-Rg.
H_2SO_4/ Naphthol
CS
Chlor-azeto-phenon
Lewisit
andere As(III)-Verbin-dungen
BZ
Thymolphthalein-Rg.
Rk. auf Sulfidschwefel
Nachweis von tertiärem Stickstoff
Rg. auf Zyan-halogenide
HNO_2/NaOH
Chloramin/Rg. auf Zyan-halogenide
Nachweis von Fluoracetat, Alkaloiden, toxischen Kationen und Anionen
Adamsit
Zyanid
Sabotagegifte
Schwefel-yperit
Stickstoff-yperit
Zyan-halogenide

12. Pyridin-Barbitursäure-Reagens (bei Zyanwasserstoff Vorbehandlung mit Chloramin, bei Chlorpikrin mit Kaliumzyanid, bei CS mit Oxydationsmittel) Seite 357
13. Berliner-Blau-Reaktion [Eisen(II)sulfat und Eisen(III)-chlorid] Seite 350
14. Anilinwasser Seite 359
15. m-Dinitrobenzol und Kaliumhydroxid Seite 369, 371
16. Vanillin-Reagens Seite 369
17. Thiosalizylsäure Seite 381
18. Schwefelsäure Seite 344, 367, 385

32.9. Spezielle Probleme der Feldanalyse von Kampfstoffen

32.9.1. Analyse von Kampfstoffgemischen

Die Tabelle 32.8 gibt eine Übersicht über bisher bekannt gewordene taktische Gemische von Kampfstoffen und verdickte Kampfstoffe. Zur Untersuchung in die Laboratorien gelangen aber auch Proben, in denen durch einen zeitlich aufeinanderfolgenden Einsatz verschiedener Kampfstoffe Mischungen vorliegen. Die Arbeitsweise bei der analytischen Untersuchung von Kampfstoffgemischen ist von der zur Verfügung stehenden Menge an Probensubstanz, von der Art des Gemisches und natürlich von der Zielstellung der Untersuchung abhängig. Bei größeren Probenmengen zum Beispiel aus Fundmunition wird man interessiert sein, die genaue Zusammensetzung des vom Gegner eingesetzten Kampfstoffgemisches zu erfahren, und eine fraktionierte Vakuumdestillation wird durchgeführt. Während die destillative Trennung den fahrbaren und stationären Feldlaboratorien vorbehalten bleibt, ist die Ermittlung der qualitativen Zusammensetzung des Gemisches mit den selektiven Nachweismethoden vieler chemischer Nachweissätze und tragbarer Feldlaboratorien möglich. In schwierigen Fällen wird die Probe an die nächstgrößere feldanalytische Einrichtung weitergeleitet. Dort werden nach destillativer oder, bei geringen Probenmengen, chromatografischer Auftrennung die Komponenten des Gemisches identifiziert. Wichtige Hinweise auf die Art des Gemisches gibt die qualitative Elementaranalyse. Die Anwesenheit von Schwefel, Arsen und Chlor deutet auf ein Gemisch von Schwefelyperit und Lewisit hin, die Anwesenheit von Schwefel, Phosphor, Chlor und Fluor auf ein Gemisch von Schwefelyperit mit einem fluorphosphororganischen Kampfstoff.

32.9.2. Analyse von verdickten Kampfstoffen

Die Identifizierung verdickter (zähklebriger) Kampfstoffe mit einfachen Nachweismitteln ist erschwert, da Papiere nur sehr langsam benetzt werden und die Anzeige der

Tabelle 32.7 Nachweis der Kampfstoffe

Kampfstoff	Nachweisreagens 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Soman	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Sarin	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Tabun	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	[+]	[+]	–	–	–	–	–
VX	+	(+)	+	–	–	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Schwefelyperit	–	–	+	+	+	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Sesquiyperit	–	–	+	+	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Stickstoffyperit	–	–	+	+	+	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Lewisit	–	–	+	–	–	–	–	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–
Methyldichlorarsin	–	–	+	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Äthyldichlorarsin	–	–	+	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Diphenylzyanarsin	–	–	+	–	–	–	–	–	(+)	–	–	[+]	[+]	–	–	–	–	–
Diphenylchlorarsin	–	–	+	–	–	–	–	–	(+)	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Adamsit	–	–	+	–	–	–	–	–	(+)	–	+	–	–	–	–	–	–	+
Halogenzyan	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–
Zyanwasserstoff	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+	–	–	–	–	–
Phosgen	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–
Diphosgen	–	+	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–
Phosgenoxim	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–
Chlorazetophenon	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–
Brombenzylzyanid	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	[+]	[+]	–	+	–	–	+
Chlorpikrin	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–
2-Chlorbenzylidenmalodinitril	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	+	–	–	–
Bromazeton	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–
einige Alkaloide	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+
einige Schwermetallsalze	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fluorazetat	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–
BZ	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	(+)

(+) Reaktion erfolgt nur langsam oder unter Erwärmen.
[+] Reaktion erfolgt erst nach hydrolytischer Abspaltung des Zyanwasserstoffs.

Tabelle 32.8 Taktische Gemische von Kampfstoffen, stabilisierte und verdickte Kampfstoffe[1])

Lfd. Nr.	Stoff	Deckbezeichnung	Staat
1	90% Tabun, 10% Chlorbenzol		D
2	97% Sarin, 3% Zelluloseazetobutyrat		US
3	50% DFP, 50% Schwefelyperit		GB
4	75 bis 90% Schwefelyperit, 10 bis 25% Tetrachlorkohlenstoff, Chlor- oder Nitrobenzol		D
5	66% Schwefelyperit, 34% Lewisit		
6	etwa 70% Schwefelyperit etwa 25% Polysulfide, 5% Schwefel	Levinsteinmustard	
7	95% Schwefelyperit, 5% p-Dithian	destilliertes Levinsteinmustard	
8	99% Levinsteinmustard, 1% Hexamin oder Tetramethylammoniumbromid		US
9	92 bis 93% Schwefelyperit, 2 bis 3% Polymethylmethacrylat, 5% Pyridin, Chinolin oder Pikolin		US
10	80% Äthyldichlorarsin, 20% Dichlordimethyläther		D
11	50% Diphenylzyanarsin, 50% Äthylkarbazol		D
12	Diphenylzyanarsin, Phenyldichlorarsin		D
13	50% Blausäure, 35% Arsentrichlorid, 15% Zinntetrachlorid, 5% Chloroform	Vincennite	F
14	50% Blausäure, 50% Arsentrichlorid		GB
15	46% Blausäure, 54% Arsentrichlorid	Manganite	F
16	50% Blausäure, 25% Arsentrichlorid, 25% Chloroform		GB
17	Chlorzyan, Arsentrichlorid	Vivrite	F
18	57,5% Phosgen, 42,5% Chlorpikrin		D
19	60% Phosgen, 5% Chlorpikrin, 35% Zinntetrachlorid		GB
20	25% Phosgen, 75% Chlorpikrin	PG-Mixture	GB
21	60% Phosgen, 40% Zinntetrachlorid	Collorgite	F
22	71% Phosgen, 29% Zinntetrachlorid		F
23	50% Phosgen, 50% Arsentrichlorid		GB
24	62% Phosgen, 34% Diphosgen, 2% Chlorkohlensäurechlormethylester		D
25	87% Phosgen, 13% Chlor		F

Tabelle 32.8 (Fortsetzung)

Lfd. Nr.	Stoff	Deckbezeichnung	Staat
26	91% Phosgen, 5% Schwefelkohlenstoff, 4% chlorierter Kohlenwasserstoff		It.
27	50% Phosgen, 50% Chlor	White Star	GB
28	80% Bromaceton, 20% Chloraceton	Martonite	F
29	80% Brommethyläthylketon, 20% Chlormethyläthylketon	Homomartonite	F
30	20% Bromaceton, 20% Chloracetophenon, 30% Tetrachlorkohlenstoff, 30% Tetralin		
31	80% Chlorpikrin, 20% Zinntetrachlorid	Aquinite (F) NC-Mixture (GB)	GB, F
32	65% Chlorpikrin, 35% Schwefelwasserstoff	Vomiting Gas oder Green Star	GB
33	30% Chlorpikrin, 70% Chlor	Klop (D), Yellow Star (GB)	D, GB
34	Chlorpikrin, Diphosgen	Grünkreuz 1	D
35	75% Dimethylsulfat, 25% Chlormethylsulfat	Rationite	F
36	Chlormethylchlorkarbonat (Gemisch des Monochlor- und Dichlormethylesters)	Cipalite	F
37	75% Jodessigsäureester, 25% Äthanol		GB
38	Xylylbromid, Xylylenbromid	T-Stoff	D
39	Xylylbromid, Xylylenbromid, halbchlorierter Ameisensäuremethylester	T-Grün-Stoff	D
40	Xylylbromid, Xylylenbromid, Bromaceton		D
41	Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff	2-Red-Star	GB
42	25% Chloracetophenon, 75% Bromessigsäureäthylester	Blind-X	US
43	25% Adamsit, 75% Bromessigsäureäthylester	KO-Gas Tear & KO	US
44	12% Chloracetophenon, 45% Tetra, 45% Benzol	CNB	US
45	30% Chloracetophenon, 70% Chloroform	CNC	US
46	Chloracetophenon in Äthylendichlorid (D. = 1,2)	CND	US
47	23% Chloracetophenon, 38,5% Chloroform, 38,5% Chlorpikrin (D. = 1,5)	CNS	US

Tabelle 32.8 (Fortsetzung)

Lfd. Nr.	Stoff	Deckbezeichnung	Staat
48	75% Chlorazetophenon (mikropulverisiert), 25% Aerogel (feindisperses Kieselgel)	CN-1	US
49	95% 2-Chlorbenzylidenmalodinitril (mikropulverisiert), 5% Aerogel	CS-1	US
50	50% Adamsit (mikropulverisiert), 50% Aerogel	DM-1	US
51	50% Adamsit (mikropulverisiert), 50% Chlorazetophenon (mikropulversiert)	CN-KO KO-dust	US
52	Chlorazetophenon als molekularer Film auf mikropulverisiertem Kieselgel	CN/X5	US
53	Mischung von Schwefelyperit mit Sesquiyperit (1,2-Bis-[2-chloräthyl]-äthan)	HQ	US
54	Mischung von Schwefelyperit mit Sauerstoffyperit (Bis-[2-chloräthyl-thioäthyl]-äther) im Verhältnis 3:2	HT	US, GB

[1]) Nach Literaturangaben zusammengestellt.

Erläuterungen zu Tabelle 32.8
Staaten:

D	Deutschland (bis 1945)	GB	Großbritannien
US	Vereinigte Staaten von Amerika	It.	Italien
F	Frankreich		

Indikatorröhrchen durch die Herabsetzung des Dampfdrucks verhindert oder gleichfalls verlangsamt wird. Eine Abtrennung des Verdickungsmittels vom Kampfstoff wird in den meisten Fällen zweckmäßig sein, da einmal bei der Durchführung einiger Nachweise das Verdickungsmittel störend in Erscheinung tritt, zum anderen oftmals die Identifizierung des verwendeten Polymers von Interesse ist, um zum Beispiel zu entscheiden, welches Entgiftungsmittel angewandt werden soll. Die Trennung erfolgt auf einfache Weise durch Behandlung des verdickten Kampfstoffs mit einem Lösungsmittel oder Gemischen von Lösungsmitteln, in denen der Kampfstoff löslich, das Verdickungsmittel dagegen unlöslich ist.
Sind keine Anhaltspunkte für das Vorliegen eines bestimmten Verdickungsmittels gegeben, muß das geeignete Lösungsmittel im Vorversuch ermittelt werden. Zu diesem

Zweck verteilt man die Probe auf einige Reagenzgläser und gibt verschiedene Lösungsmittel zu, zum Beispiel Alkohol, Azeton, Petroläther, Benzol und Dichloräthan, und stellt fest, in welchem dieser Lösungsmittel das Verdickungsmittel vollständig löslich und in welchem es unlöslich ist. Für die eigentliche Abtrennung wird dann ein Gemisch von 2 bis 3 Teilen eines Nichtlösers mit 1 Teil Löser verwendet. Das nach dem Abdekantieren der Kampfstofflösung im Reagenzglas verbleibende Verdickungsmittel wird mehrmals mit einem nichtlösenden Lösungsmittel ausgewaschen.
Mit der erhaltenen Lösung des Kampfstoffs werden die Nachweise nach den üblichen Methoden ausgeführt. Zur Identifizierung des Verdickungsmittels wertet man die Beobachtungen über die Löslichkeit und das Verhalten bei der pyrolytischen Zersetzung und bei der Flammprobe aus.

32.9.3. Untersuchung von Lebensmittelproben

Die Freigabe von Lebensmitteln darf erst erfolgen, wenn neben der chemischen Untersuchung auf Kampfstoffe und Sabotagegifte eine radiochemische und bakteriologische Untersuchung durchgeführt wurde. Besondere Beachtung ist bei der chemischen Untersuchung der durch äußere Kennzeichen nicht erkennbaren Vergiftung durch Sabotagegifte, wie Alkaloiden und toxischen Kationen und Anionen, zu widmen.

32.9.4. Untersuchung von Wasserproben

Die Untersuchung einer Wasserprobe sollte im Idealfall unmittelbar nach der Entnahme der Probe erfolgen, da einige Kampfstoffe, wie Schwefelyperit und die Flourphosphonate, in relativ starkem Maß der Hydrolyse unterliegen und sich bei längeren Standzeiten der Probe bis zur Untersuchung dem qualitativen Nachweis entziehen können. Weniger problematisch ist der zeitliche Abstand zwischen Probennahme und Analyse bei den hydrolysebeständigen Kampfstoffen Stickstoffyperit und V-Kampfstoff, bei den arsenhaltigen Kampfstoffen und den meisten Sabotagegiften.
Quantitative Bestimmungen, die bei der Kontrolle von Wasseraufbereitungsanlagen notwendig sind, haben bei den schnell hydrolysierenden Kampfstoffen nur einen Sinn, wenn sie unmittelbar nach der Entnahme der Wasserprobe ausgeführt werden oder von der entnommenen Wasserprobe sofort ein Lösungsmittelextrakt zur späteren Untersuchung angefertigt wird.
Neben dem Nachweis der Kampfstoffe und Sabotagegifte ist bei der Untersuchung einer Trinkwasserprobe die allgemeine chemische Beurteilung nicht zu vernachlässigen. Ein pH-Wert unter 6, ein Kaliumpermanganatverbrauch über 12 mg/l und ein Chloridgehalt über 100 mg/l sind Hinweise auf eine mögliche Vergiftung des Wassers und die Anwesenheit von Hydrolyseprodukten der Kampfstoffe.

Tabelle 32.9

Giftstoff	Toleranzwert in mg/l	bei Genuß von etwa 3 l/Tag über einen Zeitraum von
Schwefelyperit	1	1 Woche
Stickstoffyperit	5	1 Woche
Lewisit	2	1 Woche
Blausäure	25	1 Woche
Tabun	2-3	3 Tagen
Sarin	0,5	3 Tagen
Soman	0,5	3 Tagen
Arsen	5	–
Blei	0,1	–
Quecksilber	5	–
Antimon	5	–
Fluor	1,5	–

Höchstzulässige Konzentrationen an Kampfstoffen, die in Trinkwasser vor der Chlorierung enthalten sein dürfen, wurden von amerikanischer Seite angegeben und in verschiedenen westlichen Ländern im Bereich der Armee und des Zivilschutzes diskutiert. Eine Übersicht über diese Toleranzwerte gibt die Tabelle 32.9 [276, 277].

32.9.5. Kontrolle der Entgiftung

Methoden zur Kontrolle der Entgiftung sind in zweierlei Hinsicht von Bedeutung. Einmal ist ihre Anwendung nach der Durchführung der Entgiftung von Technik, Bekleidung und Ausrüstung die Voraussetzung für die Entscheidung des Kommandeurs, zum Beispiel über die beim Umgang mit der Technik noch erforderliche Schutzkleidung oder über das Ablegen der Schutzmasken, zum anderen sind sie für die Ausarbeitung von Entgiftungsverfahren notwendig. Es ist das Bestreben, diese Entgiftungsverfahren in Laborversuchen und in Truppenerprobungen so auszuarbeiten, daß bei genauer Einhaltung des vorgeschriebenen Entgiftungsregimes zulässige Restvergiftungsnormen erreicht und unterschritten werden und eine Kontrolle der Entgiftung nur in Form einzelner Stichproben erforderlich ist.
Die zulässigen Restvergiftungsnormen drücken die Vergiftungsdichte in Milligramm Kampfstoff je Quadratmeter Oberfläche oder die Luftkonzentration in Milligramm je Kubikmeter über der Oberfläche aus, die bei der Einhaltung bestimmter, festgelegter Schutzmaßnahmen keine Gefährdung für den menschlichen Organismus bildet.
Eine Festlegung solcher Werte resultiert aus der Überlegung, daß eine absolute Entgiftung unter Feldbedingungen meistens mit einem unvertretbaren Aufwand an Entgiftungsmitteln und Zeit verbunden ist und letztlich keine Notwendigkeit dazu besteht.

In Analogie zur Arbeitsweise in der zivilen toxikologischen und pharmakologischen Forschung werden die nachfolgenden Betrachtungen über die zur Ermittlung von Restvergiftungsnormen notwendigen Tierversuche theoretisch abgeleitet. Bei hautschädigenden und durch Hautresorption allgemein toxisch wirkenden Kampfstoffen müßte demnach die Haut der Versuchstiere in Kontakt mit dem Prüfmaterial, zum Beispiel Bekleidungsmaterial, gebracht werden. Bei Kampfstoffen, die auf dem Inhalationswege wirken, müßten sich Versuchstier und Prüfmaterial ohne direkten Kontakt in einer abgeschlossenen Kammer befinden, so daß der vom Prüfmaterial verdampfende Kampfstoff vom Versuchstier eingeatmet wird. Selbstverständlich ist die Durchführung von Tierversuchen zur feldanalytischen Entgiftungskontrolle schlecht möglich, und an ihre Stelle treten chemische und biochemische Methoden. Es wird aus der Definition der zulässigen Restvergiftungsnormen ersichtlich, daß die Anwendung qualitativer Analysenverfahren nur dann einen Sinn hat, wenn die Empfindlichkeit des Nachweises so abgestimmt ist, daß nur die über der Norm liegenden Vergiftungsdichten angezeigt werden und damit der negative Ausfall des Nachweises eine ausreichende Entgiftung bedeutet. Das ist in der Praxis nicht in jedem Fall möglich. Die Durchführung quantitativer Bestimmungen stellt aber an die Ausrüstung der für die Entgiftungskontrolle vorgesehenen chemischen Nachweissätze erhöhte Anforderungen, hinzu kommt das gleiche Problem, das auch bei den erwähnten qualitativen Nachweisen besteht: Es ist nicht immer möglich, den auf oder in dem Probenmaterial enthaltenen Kampfstoff quantitativ zu erfassen. In diesen Fällen wäre es dann notwendig, bei der Ermittlung der zulässigen Restvergiftungsnorm parallel zu Tierversuchen mit der gleichen Methode, wie sie später in der Feldanalyse verwandt wird, die Vergiftungsdichte zu bestimmen. Der ermittelte Wert, der um einen bestimmten Betrag unter der tatsächlichen Vergiftungsdichte liegt, wird dann für die feldanalytische Kontrolle als Maßstab für den Entgiftungserfolg angegeben. Eine andere Möglichkeit besteht darin, im Laborversuch den Umrechnungsfaktor des ermittelten Wertes auf den tatsächlich vorhandenen Wert für die verschiedenen Probenmaterialien experimentell zu ermitteln und für die Feldmethode anzugeben.

Die Beschreibung der wichtigsten Feld- und Labormethoden für die Entgiftungskontrolle soll die vorstehenden allgemeinen Betrachtungen ergänzen. Die eigentliche Problematik liegt bei der Probennahme, während man bei den Bestimmungsmethoden nur bestrebt sein wird, die empfindlichsten Verfahren auszuwählen, wie die biochemische Methode für die phosphorhaltigen Kampfstoffe. Zu beachten sind Störungen durch die oft vorhandenen Reste des Entgiftungsmittels, deren Zerstörung vor der Durchführung der Analyse dann notwendig ist. Man kann zwei Bereiche der Entgiftungskontrolle unterscheiden:

- Kontrolle der Entgiftung der Oberflächen von Technik und Ausrüstung
- Kontrolle der Entgiftung von Bekleidung

Die Probennahme bei der Kontrolle von Oberflächen erfolgt vorzugsweise durch Wischteste. Hierbei wird eine durch eine Schablone abgemessene Fläche mit einem

oder mehreren mit Lösungsmitteln getränkten Watte- oder Zellstofftupfern abgewischt. Die Tupfer werden im Labor mit weiterem Lösungsmittel behandelt, und im erhaltenen Extrakt wird der Kampfstoff bestimmt. Von blanken Metalloberflächen wird auf diese Weise der Kampfstoff vollständig erfaßt, dagegen ist bei lackierten Metalloberflächen der Wirkungsgrad des Wischtestes von der Lackart, der Art und Einwirkungszeit des Kampfstoffs, der Art, Menge und Einwirkungszeit des Lösungsmittels, der Löslichkeit des Kampfstoffs in dem betreffenden Lösungsmitel, der Temperatur und weiteren Faktoren abhängig. Gleiche Verhältnisse gelten für lackierte und unlackierte Holzoberflächen und alle Oberflächen, in die der Kampfstoff eindringen kann. Bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel werden bei Sarin und V-Kampfstoff nur die an der Lackoberfläche befindlichen Mengen erfaßt, der eingedrungene Kampfstoff kann zum Teil extraktiv erfaßt werden, wenn man ein organisches Lösungsmittel verwendet und dieses eventuell einige Minuten einwirken läßt. Der genaue Wirkungsgrad muß dann für die betreffende Lackart unter Einhaltung jeweils der gleichen Arbeitsweise aus dem Verhältnis der aufgebrachten und wiedergefundenen Kampfstoffmenge im Laborversuch ermittelt werden. Man wählt dabei hinsichtlich der Art, Menge und Einwirkungszeit des Lösungsmittels die Arbeitsweise, die einen von der Dauer der Einwirkung des Kampfstoffs weitgehend unabhängigen Wirkungsgrad zeigt, wobei der Erfüllung dieser Forderung bestimmte Grenzen gesetzt sind, die sich aus der Eindringgeschwindigkeit des Kampfstoffs und des Lösungsmittels und der Dicke der Lackschicht ergeben. Eine andere Möglichkeit der Probennahme für die Entgiftungskontrolle ist das Abkratzen der Lackschicht einer bestimmten Fläche oder das Abheben von Spänen bei unlackiertem Holz bis zur notwendigen Tiefe und die Extraktion des gewonnenen Materials. Auf diese Weise wird der Kampfstoff vollständig erfaßt. Eine weitere wichtige Methode zur Entgiftungskontrolle bei Kampfstoffen, die auf dem Inhalationswege wirken, ist die Bestimmung der Kampfstoffkonzentration in der Luftschicht über der entgifteten Oberfläche.

Man kann dazu ein glockenförmiges Gefäß auf die betreffende Oberfläche setzen und nach einiger Zeit dessen Luftinhalt durch ein Kieselgel- oder Indikatorröhrchen oder eine Waschflasche mit einem Absorptionsmittel oder Reagens absaugen. Verdampfungszeit, durchgesaugtes Luftvolumen und die Temperatur müssen selbstverständlich konstant gehalten werden, um vergleichbare Werte zu erhalten. Die ermittelten Konzentrationen gestatten die Aussage, ob beim Umgang mit der entgifteten Technik das Tragen der Schutzmaske noch erforderlich ist. Bei der Kontrolle der Bekleidungsentgiftung bedient man sich bei der Probennahme der Extraktion mit Lösungsmitteln und mit Luft. Für die spätere Extraktion mit Lösungsmitteln werden an einzelnen Bekleidungsstücken die Stellen, an denen eine stärkere Vergiftung sichtbar ist, vor der Durchführung der Entgiftung markiert. Diese Stellen werden dann nach Abschluß der Entgiftungsarbeiten herausgeschnitten und mit Lösungsmittel behandelt. Bei der feldanalytischen Kontrolle wird die Aussage über den Erfolg der Entgiftung an Hand dieser Stichproben getroffen. Es ist verständlicherweise schwierig, für die Extraktion gummierter Gewebe geeignete Lösungsmittel zu finden, die, ohne den Gummi zu lösen, den Kampfstoff

vollständig extrahieren. Bei textilen Geweben ist auf Imprägnierungsmittel zu achten, die durch das Lösungsmittel herausgelöst werden und die nachfolgende Bestimmung des Kampfstoffs stören können. Diese Störungen schließt das Verfahren der Luftextraktion aus. Der Wirkungsgrad der Luftextraktion ist allerdings wesentlich geringer, bedingt durch die oftmals sehr stabile Adsorption der Kampfstoffe an der Bekleidung, und sie erfordert bei weniger flüchtigen Kampfstoffen, wie Schwefelyperit, Soman oder V-Kampfstoff, längere Zeit. Zur Ausführung der Luftextraktion werden die zu prüfenden Kleidungsstücke in einem verschlossenen Behältnis mit warmer Luft behandelt, die nach entsprechender Zeit abgesaugt und durch ein Kieselgel- oder Indikatorröhrchen oder ein Absorptionsgefäß geleitet wird. Als Behältnis kann ein Plastsack, ein größerer Kasten oder eine Kammer eines Entgiftungsfahrzeugs dienen. Die genaue Einhaltung reproduzierbarer Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Zeit, Volumen der Kammer und der abgesaugten Prüfluft und der Zahl der Kleidungsstücke ist dabei unerläßlich.

Kontrollfragen

1. Wie können chemische Kampfstoffe nach ihrer Anwendung subjektiv wahrgenommen werden?
2. Welche Typen einfacher Nachweismittel für die schnelle Aufklärung chemischer Kampfstoffe werden benutzt?
3. Welche Vor- und Nachteile hat die Anwendung von Spürpulvern für die chemische Aufklärung im Gelände?
4. Welche Vor- und Nachteile haben Nachweispapiere für die chemische Aufklärung?
5. Wie sind Indikatorröhrchen prinzipiell aufgebaut?
6. Erläutern Sie die Unterteilung der Indikatorröhrchen an Hand der Abhängigkeit ihrer Anzeige vom Volumenfluß der Prüfluft!
7. Wie sind die Möglichkeiten der quantitativen Auswertung der Anzeigefärbung der Indikatorröhrchen?
8. Welche Anforderungen werden an ein Gerät zur automatischen Anzeige von chemischen Kampfstoffen in der Luft gestellt?
9. Nach welchen möglichen Prinzipien funktionieren automatische Kampfstoffanzeiger?
10. Erklären Sie das Prinzip der spontanen Hydrolyse und ihre Nutzung für den automatischen Nachweis von Giftstoffen in der Luft!
11. Wie ist der Chemismus in den strukturmäßigen automatischen chemischen Aufklärungsgeräten vom Typ GSP1M?
12. Beschreiben Sie den Aufbau einer Raman-Lidar-Luftüberwachungsanlage!
13. Wo und wie wird die Cholinesterasehemmung für den automatischen Nachweis phosphororganischer Kampfstoffe in Luft benutzt?
14. Was gehört zur Ausrüstung eines Untersuchungssatzes für die Kontrolle der Trinkwasseraufbereitung?
15. Welche Aufgaben haben fahrbare chemische Feldlabore?
16. Wie hat die Probennahme bei der chemischen Aufklärung und bei der chemischen Kontrolle zu erfolgen?

17. Wie erfolgt die Entnahme von Wasserproben, und was ist bei ihrer Bearbeitung zu berücksichtigen?
18. Wie lassen sich chemische Kampfstoffe aus der Luft anreichern?
19. Welche Eigenschaften muß ein für die Absorption von Kampfstoffen geeignetes Lösungsmittel haben?
20. Welche Lösungsmittel eignen sich für die Absorption phosphororganischer Kampfstoffe?
21. Welche Angaben sind zur Kennzeichnung
    - einer Erdprobe,
    - einer Lebensmittelprobe und
    - einer Wasserprobe

    erforderlich?
22. Welche Aufgabe hat die Probenvorbereitung, und welche wichtigsten Verfahren der Probenvorbereitung kennen Sie?
23. Welche Eigenschaften muß ein für die Extraktion von Kampfstoffen geeignetes Lösungsmittel haben?
24. Wie sind sehr schwach vergiftete Wasserproben auf die Analyse vorzubereiten?
25. Wie erfolgen die Untersuchungen von Proben in Feldlabors (Arbeitsschema)?
26. Wie ist die Reihenfolge bei der Identifizierung der Kampfstoffe durch systematische Anwendung spezieller Nachweise?
27. Welche Nachweismethoden ermöglichen eine Gruppenteilung der chemischen Kampfstoffe?
28. Wie erfolgt die Abtrennung des Verdickungsmittels bei der Untersuchung verdickter (zähklebriger) Kampfstoffe?
29. Erläutern Sie die zulässigen Restvergiftungsnormen und die Gründe für ihre Festlegung!
30. Wie kann die Bestimmung der Restvergiftungsdichte auf lackierten Oberflächen erfolgen?

33. Untersuchung von Entgiftungsmitteln

33.1.	Allgemeines	565
33.2.	Probennahme	565
33.3.	Untersuchung von Entgiftungsmitteln durch Destillation	566
33.4.	Bestimmung der Dichte und der Schüttmasse	567
33.5.	Bestimmung des Schmelzpunktes	567
33.6.	Bestimmung des unlöslichen Rückstandes fester Entgiftungsstoffe	568
33.7.	Bestimmung des Wassergehalts	568
33.8.	Bestimmung des Alkaligehalts von Entgiftungsstoffen und Entgiftungslösungen	569
33.9.	Bestimmung des Aktivchlorgehalts von Entgiftungsstoffen und Entgiftungslösungen	570
33.10.	Untersuchung von Waschmitteln	572
33.11.	Identifizierung von Entgiftungsmitteln	572
	Kontrollfragen	575

33. Untersuchung von Entgiftungsmitteln

33.1. Allgemeines

Entsprechend der Vielfalt der für die Entgiftung chemischer Kampfstoffe angewandten und geeigneten Mittel, kann man zwischen der Untersuchung von Entgiftungsstoffen, Adsorptionsmitteln, Waschmitteln und Lösungsmitteln unterscheiden.
Wie im einzelnen an die Untersuchung herangegangen wird, hängt in erster Linie vom Ziel der Untersuchung ab.
Die Qualitätskontrolle der für die Ausrüsturg produzierten Entgiftungsmittel erfolgt entsprechend den Festlegungen hauptsächlich durch die Bestimmung des Gehalts (beispielsweise des Aktivchlorgehalts) der wirksamen Komponenten. In gleicher Weise erfolgt die Untersuchung der in der Ausrüstung befindlichen und über längere Zeit gelagerten Entgiftungsmittel. Bei sehr lagerbeständigen und dicht verpackten Entgiftungsmitteln ist eine regelmäßige Kontrolle des Zustands der Verpackung ausreichend.
Seltener wird der Fall auftreten, daß ein Stoff untersucht werden soll, von dem vermutet wird, daß er entgiftungswirksam ist. Hier sind zunächst die wirksamen Komponenten zu identifizieren, und danach ist eine Gehaltsbestimmung vorzunehmen.

33.2. Probennahme

Für die Untersuchung wird eine Probe genommen, die für das gesamte einzuschätzende Material zum Zeitpunkt der Probennahme repräsentativ sein muß. Die an Hand der Analyse, bei der im Höchstfall nur wenige Gramm zur Einwaage gelangen, vorzunehmende Einschätzung der Gesamtmenge ist nur möglich, wenn die entnommene Probe eine tatsächliche Durchschnittsprobe ist. Die Zusammensetzung der Probe muß der mittleren Zusammensetzung des gesamten Probenmaterials so genau entsprechen, daß die verursachten Fehler kleiner sind als die Analysenfehler. Sonst hat die Genauigkeit der Analyse keinen praktischen Wert.
Die zu entnehmende Menge der Probe richtet sich nach Umfang, Beschaffenheit und Art der Verpackung des einzuschätzenden Gutes. Deshalb lassen sich allgemeine Angaben über den Umfang der Probe nicht machen. Handelt es sich um eine Probennahme für die Abnahme einer Lieferung, so ist die Anzahl der Proben auf der Grundlage der Attributsprüfung festzulegen. Diese Probenmenge und die Art und Weise ihrer Ent-

nahme werden in der für das jeweilige Produkt ausgearbeiteten TGL oder TLB festgehalten. Nach diesen Festlegungen ist auch die Kontrolle der für die langzeitige Lagerung garantierten Eigenschaften des Entgiftungsmittels vorzunehmen. Die Haltbarkeit des Mittels und der damit zusammenhängende zeitliche Abstand der Kontrollen beeinflussen hierbei den Umfang der Probe. So sind beim wenig haltbaren Chlorkalk in wesentlich kürzeren Zeitabständen Gehaltskontrollen vorzunehmen als beispielsweise beim Monochloramin. Ist das Mittel sehr gut verpackt (z. B. Kalziumhypochlorit in hermetisierten Trommeln oder Plastflaschen), so kann man sich auf die Kontrolle weniger Verpackungseinheiten beschränken. Diese Proben sind dann an weitgehend verschiedenen Stellen des Bestandes zu entnehmen. Daneben wird eine visuelle Kontrolle bei mindestens 10% des Bestandes durchgeführt und besonders die Dichtheit der Verpackung beachtet. Bei weniger gut verpackten Mitteln kann die Qualität durch den Einfluß äußerer Bedingungen (Feuchtigkeit, Luftsauerstoff, Kohlendioxid, Licht) bei längerer Lagerung sehr stark variieren, und die Anzahl der Stichproben ist zu erhöhen. Einige Entgiftungsmittel verändern ihre Eigenschaften bei langzeitiger Lagerung überhaupt nicht oder nur so geringfügig, daß keine Notwendigkeit besteht, Proben analytisch zu kontrollieren. Die Verpackungen sind jedoch unbedingt periodisch zu kontrollieren, um rechtzeitig Maßnahmen, beispielsweise gegen das Durchrosten von Fässern oder andere Verpackungsschäden, einleiten zu können.
Zum Erlangen einer Durchschnittsprobe muß aus den an verschiedenen Stellen des Bestandes ausgewählten Verpackungseinheiten wiederum an verschiedenen Stellen Probenmaterial entnommen werden. So wird in der TGL für Dichloramin-T beispielsweise gefordert, an drei Stellen, die sich jeweils 150 mm vom Rand und in der größtmöglichen Entfernung zueinander befinden, mit einem Stechheber Proben zu entnehmen und in einem Mörser zu vermischen. Dabei soll der Stechheber bis zum Boden der Verpackung reichen. Insbesondere ist das gründliche Vermischen des entnommenen Probenmaterials wichtig. Die Verminderung einer größeren Menge festen Probenmaterials erfolgt durch flaches Ausbreiten auf einer geeigneten Unterlage und Diagonalteilung, wobei jeweils zwei gegenüberliegende Dreiecke entfernt werden.
Das zur Untersuchung bestimmte Probenmaterial wird in dicht schließende Behältnisse (Flaschen, Plastbeutel) abgefüllt, die deutlich zu beschriften sind. Über die Probennahme ist ein Protokoll anzufertigen, in dem der Probennehmer besondere Umstände, die ihm bei der Probennahme auffallen, vermerkt und das Ergebnis der visuellen Begutachtung des Zustandes der Verpackung und der Lagerungsbedingungen beschreibt.

33.3. Untersuchung von Entgiftungsmitteln durch Destillation

Flüssige Entgiftungsstoffe, Lösungsmittel und Entgiftungsflüssigkeiten mit vorwiegend flüssigen Anteilen (z. B. Amin-Alkoholat-Gemische) können durch Destillationsanalysen untersucht werden. Dabei wird der Siedeverlauf festgestellt, indem die in

Abhängigkeit von der Temperatur überdestillierten Mengen gemessen werden. Die genaue Mengenermittlung des bei einer bestimmten Temperatur oder in einem Temperaturbereich übergegangenen Destillates erfolgt durch Verwendung graduierter Vorlagen oder gewogener Vorlagekolben. Der Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen beziehungsweise der Destillationsrückstand wird durch Auswägen des Destillierkolbens vor und nach der Destillation und des Leergewichts ermittelt. Bei der Destillation unbekannter und zersetzungsempfindlicher Substanzen ist Vorsicht geboten. Die Destillation einiger Entgiftungsstoffe (beispielsweise der Amine) erfolgt besser unter Vakuum.

33.4. Bestimmung der Dichte und der Schüttmasse

Die sehr genaue Bestimmung der Dichte von Entgiftungsflüssigkeiten oder Lösungsmitteln kann mit einem Pyknometer vorgenommen werden (siehe Abschnitt 31.8.1.). Schneller und bei den stark korrosiv und ätzend wirkenden Entgiftungsflüssigkeiten zu empfehlen ist die Bestimmung der Dichte mit einem Aräometer (Senkspindel). Dazu wird die Flüssigkeit in einen Meßzylinder gefüllt, auf 25 °C temperiert, und das Aräometer so eingesetzt, daß es keine Berührung mit der Wandung hat. Die Dichte wird unmittelbar am Aräometer in Höhe des Flüssigkeitsspiegels abgelesen. Aus den pyknometrischen Tabellen läßt sich dann beispielsweise für Natronlauge die Konzentration ermitteln.
Die Bestimmung der Schüttmasse eines festen Entgiftungsstoffes erfolgt am einfachsten, indem man von einem Meßzylinder erst das Leergewicht ermittelt und ihn nach dem Einfüllen des Schüttgutes ein weiteres Mal wiegt.

33.5. Bestimmung des Schmelzpunktes

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der fein pulverisierten Probensubstanz erfolgt mit einer der im Abschnitt 31.8.2. angegebenen Methoden. Es muß beachtet werden, daß einige Entgiftungsstoffe sich bereits bei der Schmelztemperatur oder noch darunter zersetzen.
Die Schmelz- beziehungsweise Zersetzungspunkte einiger organischer aktivchlorhaltiger Entgiftungsstoffe sind:

Monochloramin-B	Zers. 180 bis 185 °C
Monochloramin-T	Zers. 175 bis 180 °C
Dichloramin-B	76 °C
Dichloramin-T	83 °C
Hexachlormelamin	150 °C
1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin	132 °C

33.6. Bestimmung des unlöslichen Rückstandes fester Entgiftungsstoffe

Für diese Untersuchung wird eine abgewogene Menge des Entgiftungsstoffes mit einem gemessenen Volumen Lösungsmittel behandelt. Lösungsmittel und Mengenverhältnis werden entsprechend der Rezeptur der jeweiligen Entgiftungsflüssigkeit verwendet. Nach dem Filtrieren der Lösung über eine Glasfritte wird diese getrocknet und zurückgewogen.

33.7. Bestimmung des Wassergehalts

Die für die Bestimmung des Wassergehalts anzuwendende Methode hängt von der Beschaffenheit des zu untersuchenden Stoffes ab.

Dichloramin und stabilisiertes Hexachlormelamin lassen sich durch Trocknen genau eingewogener Mengen von 1 bis 1,5 g bis zur Massekonstanz untersuchen. Das Dichloramin wird am besten bei Zimmertemperatur in einem Exsikkator getrocknet. Für stabilisiertes Hexachlormelamin ist es günstiger, einen Trockenschrank mit einer Temperatur von 70 °C zu verwenden. Die Temperatur darf dabei 75 °C nicht übersteigen.

Aus Chlorkalk, Kalziumhypochlorit und Monochloramin läßt sich das Wasser nur schlecht durch Trocknen entfernen, da verschiedene Reaktionen eintreten können. Hier wird deshalb am besten das Karbidverfahren angewandt. Es besteht darin, daß eine Menge von 1 bis 2 g genau abgewogene Substanz, mit etwa 10 g Glas- oder Porzellanperlen vermischt, in einem 150-ml-Kolben mit etwa 4 bis 5 g feinverriebenem Kalziumkarbid zur Reaktion gebracht und die durch Azetylenentwicklung eintretende Volumenzunahme mit Hilfe einer Gasbürette bestimmt wird. Das Entgiftungsmittel darf erst mit dem Karbid gemischt werden, nachdem die Verbindung zwischen Kolben und Gasbürette hergestellt ist und auf Dichtigkeit durch Kontrolle des eingestellten Bürettenpegels geprüft wurde. Das Karbid befindet sich bis dahin in einem kleinen Reagenzglas in dem Kolben und wird erst nach genauer Pegeleinstellung durch Schütteln mit dem Stoff vermischt. Nach etwa 5 bis 7 min kann das Gasvolumen abgelesen werden. Der Wassergehalt läßt sich wie folgt errechnen:

$$\frac{V\left[\frac{p}{760\,(1+0{,}00367t)}\right]\cdot 0{,}1633}{E} = \%\,H_2O;$$

V – abgelesene Volumenzunahme in Milliliter,
p – Barometerstand in Torr,
E – Einwaage in Gramm,
t – Lufttemperatur in Grad Celsius.

Die Wasserbestimmung in $\frac{1}{3}$basischem Kalziumhypochlorit und in Perchloron kann mit dem Destillationsverfahren erfolgen. 50 g des Entgiftungsstoffes werden in einen Kolben eingewogen und mit 100 ml getrocknetem Toluol oder Xylol versetzt. Auf den Kolben werden ein Wasserbestimmungsaufsatz (z. B. nach Aufhäuser) und ein Rückflußkühler aufgesetzt. Nach Zugabe von Siedesteinen wird der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt und von Zeit zu Zeit das Volumen des im Meßtubus des Aufsatzes sich abscheidenden Wassers kontrolliert. Sobald keine Zunahme mehr erfolgt, ist die Bestimmung beendet. Das abgelesene Volumen, mit 2 multipliziert, ergibt den Wassergehalt der Probe in Prozent.

Die Wasserbestimmung in organischen Entgiftungsflüssigkeiten (beispielsweise in Amin-Alkoholat-Rezepturen) erfolgt mit KARL-FISCHER-Lösung. Der Endpunkt der Titration kann visuell oder besser elektrometrisch mittels der Dead-Stop-Methode erkannt werden.

33.8. Bestimmung des Alkaligehalts von Entgiftungsstoffen und Entgiftungslösungen

Die Bestimmung des Alkaligehalts von Entgiftungsstoffen erfolgt allgemein durch Titration mit Normallösungen von Säuren. Zur Untersuchung von Ätznatron oder Natronlauge wird eine Menge vorgelegt, die etwa 0,2 g Natriumhydroxid entspricht. Nach Zugabe von 2 bis 3 Tropfen Methylorange-Indikatorlösung wird mit 0,1 N HCl bis zur schwachen Rotfärbung titriert. Der NaOH-Gehalt berechnet sich aus:

$$\frac{V \cdot 0{,}004 \cdot 100}{E} \cdot 3 = \% \text{ NaOH}$$

V – Verbrauch an 0,1 N HCl in Milliliter
E – Einwaage in Gramm

Bei dieser Titration wird das Gesamtalkali, einschließlich des Karbonats, bestimmt. Zur gleichzeitigen Bestimmung des Gehalts an NaOH und Na_2CO_3 wird zunächst nach Zugabe von Phenolphthalein-Indikatorlösung bis zur Entfärbung titriert (Verbrauch = a ml). Hierbei werden das gesamte Hydroxid und die Hälfte des Karbonats erfaßt. Zur gleichen Probe wird dann Methylorange gegeben und bis zum Umschlag titriert, wodurch die Gesamtalkalität erfaßt wird (Gesamtverbrauch = b ml)

$$\frac{2(b-a) \cdot 0{,}0053 \cdot 100}{E} = \% \text{ } Na_2CO_3$$

$$\frac{2a-b \cdot 0{,}004 \cdot 100}{E} = \% \text{ NaOH}$$

Bei Vorliegen festen Ätznatrons ist zum Auflösen ausgekochtes Wasser zu verwenden, um eine Verfälschung der Analysenwerte durch das im Wasser gelöste Kohlendioxid zu verhindern.

Zur Bestimmung des Alkaligehalts von Hypochloritlösung muß das wirksame Chlor vor der Titration beseitigt werden, da es den Indikator zerstören würde. Zu 25 ml der Hypochloritlösung wird deshalb in der Siedehitze solange 3%ige Wasserstoffperoxidlösung zugesetzt, bis die Lösung beim Tüpfeln Kaliumjodidstärkepapier nicht mehr blau färbt. Nach dem Abkühlen wird Methylorange zugesetzt und mit 0,1 N HCl bis zum Umschlag titriert. Liegt Karbonat in der Hypochloritlösung vor, so ist dieses in einer zweiten Probe nach der Zerstörung des Hypochlorits mit 10%iger Bariumchloridlösung auszufällen. Danach wird der Hydroxidgehalt unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titriert. Aus der Differenz zwischen dem Gesamtalkali- und der Hydroxidbestimmung wird der Karbongehalt berechnet.

Ammoniumhydroxidlösungen müssen indirekt titriert werden. 1 bis 2 ml werden eingewogen und mit 40 ml 1 N HCl versetzt. Nach Zugabe von Methylrot-Indikatorlösung wird mit 1 N NaOH zurücktitriert. Der Gehalt ergibt sich aus

$$\frac{(40 - V) \cdot 0{,}017 \cdot 100}{E} = \% \, NH_3$$

Monoäthanolamin kann ebenfalls maßanalytisch bestimmt werden. Die durch Vakuumdestillation erhaltene erste Fraktion enthält den Hauptteil des Monoäthanolamins. In den weiteren Fraktionen befinden sich hauptsächlich Di- und Triäthanolamin.

Die Titration erfolgt mit 0,1 N HCl oder H_2SO_4 gegen Methylrot bei einer Einwaage von etwa 0,2 g.

1. Fraktion $$\frac{V \cdot 0{,}0061 \cdot 100}{E} = \% \text{ Monoäthanolamin}$$

2. Fraktion $$\frac{\frac{V \cdot M_1 \cdot M_2}{100 \cdot E} - M_1 \cdot 100}{M_2 - M_1} = \% \text{ Monoäthanolamin}$$

M_1 und M_2 – Molmassen von Mono- und Diäthanolamin (61,0 und 105,1).

33.9. Bestimmung des Aktivchlorgehalts von Entgiftungsstoffen und Entgiftungslösungen

Die Ermittlung des Gehalts an wirksamem Chlor erfolgt durch jodometrische Titration. Oxydierende Stoffe, zu denen das Chlorkation gehört, werden vom Jodion reduziert, wobei letzteres zum elementaren Jod oxidiert wird.

$$Cl^{\oplus} + 2J^{\ominus} \rightarrow J_2 + Cl^{\ominus}$$

Das in Freiheit gesetzte Jod wird mit der Normallösung eines Reduktionsmittels titriert. Als Indikator dient lösliche Stärke, die mit geringen Mengen Jod eine intensive Blaufärbung durch die Bildung einer Additionsverbindung gibt.

Zur Bestimmung des aktiven Chlors in Chlorkalk, $\frac{1}{3}$basischem Kalziumhypochlorit und Perchloron wird 1 Gramm der Probe genau eingewogen und in einem Mörser mit wenig Wasser zu einem homogenen Brei verrieben. Mit weiterem Wasser wird quantitativ in einen 250-ml-Maßkolben gespült und bis zur Marke aufgefüllt. Nach kräftigem Schütteln werden 50 ml bei Chlorkalk oder 25 ml bei $\frac{1}{3}$basischem Kalziumhypochlorit und Perchloron in einen Erlenmeyerkolben pipettiert. Nach der Zugabe von 10 ml 10%iger Kaliumjodidlösung und 5 ml konzentrierter Essigsäure wird mit 0,1 N Natriumthiosulfatlösung titriert, bis die Lösung nur noch schwachgelb gefärbt ist. Danach wird 1 ml 0,5%ige Stärkelösung zugesetzt und bis zum Verschwinden der Blaufärbung titriert. Der Aktivchlorgehalt ergibt sich aus:

$$\frac{V \cdot 0{,}003546 \cdot 5 \text{ bzw. } 10}{E} \cdot 100 = \% \text{ Aktivchlor}$$

Von den organischen Chloraminen werden 2,5 Gramm genau eingewogen und in einem Becherglas mit 1 N NaOH gelöst. Mit weiterer Natronlauge wird die Lösung in einen 100-ml-Maßkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. 10 ml von dieser Lösung werden in einen Erlenmeyerkolben pipettiert und mit 10 ml Kaliumjodidlösung und danach mit 10 ml konzentrierter Essigsäure versetzt. Anschließend wird mit Thiosulfatlösung unter Stärkezusatz titriert.

$$\frac{V \cdot 0{,}003546 \cdot 10}{E} \cdot 100 = \% \text{ Aktivchlor}$$

In gleicher Weise werden die Lösungen aktivchlorhaltiger Entgiftungsstoffe untersucht, wobei die vorgelegten Volumina der Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung und dem Aktivchlorgehalt des gelösten Stoffes zu variieren sind. In den meisten Fällen wird ein vorheriges Verdünnen erforderlich sein, wobei beispielsweise 50 ml mit destilliertem Wasser mit 500-ml-Maßkolben zur Marke aufgefüllt und 50 ml für die Titration abpipettiert werden.

Zur Bestimmung des wirksamen Chlors in Hautentgiftungssalben wird eine eingewogene Menge der Salbe von etwa 0,5 Gramm in 20 ml konzentrierter Essigsäure emulgiert. Nach der Zugabe von 10 ml 10%iger Kaliumjodidlösung wird nach 10 min Wartezeit mit Thiosulfatlösung titriert.

Die Kontrolle des Chlorgehalts im Wasser bei der Wasseraufbereitung kann gleichfalls jodometrisch erfolgen, wenn mit frisch verdünnter 0,01 N Thiosulfatlösung titriert wird. 10 ml Wasser werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit 2 ml Kaliumjodidlösung versetzt. Danach wird 0,2 ml Stärkelösung zugegeben und titriert.

$$V \cdot 0{,}00035 \cdot 100 = \text{mg Chlor/l Wasser}$$

Sehr geringe Chlorkonzentrationen in Wasser werden kolorimetrisch mit o-Tolidin-Reagens bestimmt. Das Reagens wird durch Auflösen von 0,1 o-Tolidin in einer zum Sieden gebrachten Mischung von 90 ml Wasser und 10 ml konzentrierter Salzsäure hergestellt. 10 ml der Wasserprobe werden mit 0,5 ml Reagens versetzt. Die durch Chlor bewirkte gelbe Färbung wird zur quantitativen Bestimmung mit Farbstandards verglichen. Die Grenzkonzentration liegt bei 0,02 mg/l.

33.10. Untersuchung von Waschmitteln

Die Eigenschaften von Waschmitteln, besonders wenn sie aus synthetischen oberflächenaktiven Substanzen bestehen, ändern sich während der Lagerung nur unbedeutend. Eine eventuelle Zunahme des Wassergehalts kann je nach Beschaffenheit des Mittels mit Hilfe einer der im Abschnitt 33.7. beschriebenen Methoden festgestellt werden.

Einige hochwertige Waschmittel (z. B. Persil, Spee, WOK) enthalten Aktivsauerstoffträger wie Perborat, Perkarbonat und Pyrophosphat-Perhydrat, die hinsichtlich einer entgiftenden Wirkung gegenüber einigen chemischen Kampfstoffen von Interesse sind. Der spezifische Nachweis des aktiven Sauerstoffs erfolgt mit Titanylsalzen in saurer Lösung durch die gelbe bis orange Färbung des entstehenden Peroxytitanylkations. Das Reagens wird hergestellt, indem eine Spatelspitze Titanoxid mit der 5fachen Menge $K_2S_2O_7$ in einem Porzellantiegel 5 bis 10 min so hoch erhitzt wird, daß ein klarer Schmelzfluß entsteht, aber nur wenig SO_3 entweicht. Der Schmelzkuchen wird in wenig schwefelsaurem Wasser aufgelöst. Einige Tropfen der Lösung werden der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Probenlösung zugesetzt.

Die quantitative Bestimmung erfolgt durch manganometrische Titration. 2 g des Waschmittels werden in einem 500-ml-Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 30 ml 1 : 4 verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die Titration erfolgt mit 0,2 M $KMnO_4$-Lösung. Mit einem geringen Blindverbrauch durch die organischen Bestandteile der Waschmittel, der bei etwa 0,8 ml liegt, ist zu rechnen.

$$\frac{V \cdot 0{,}0016 \cdot 100}{E} = \% \text{ Aktivsauerstoff}$$

33.11. Identifizierung von Entgiftungsmitteln

Verhältnismäßig selten wird der Fall auftreten, daß ein Stoff ohne jegliche Kennzeichnung untersucht werden soll, von dem vermutet wird, daß es sich um ein Entgiftungsmittel handelt. Andererseits kann die Kennzeichnung sehr allgemein gehalten sein und bei einer beispielsweise mit «Chloramin» bezeichneten Substanz soll ermittelt werden, um welches Chloramin es sich handelt. Die nachfolgenden kurzen Hinweise sollen

zeigen, wie zunächst mit einfachen Mitteln versucht werden kann, solche Fragen zu klären. Speziellere Methoden für kompliziertere Probleme sind im Bedarfsfall aus der einschlägigen Literatur über die qualitative Analyse anorganischer Verbindungen [323] und die Identifizierung organischer Stoffe [94, 324] zu entnehmen.

Die anorganischen und nahezu alle organischen aktivchlorhaltigen Verbindungen spalten an der Luft Chlor ab und sind durch dessen Geruch zu erkennen. Im Zweifelsfall wird mit Kaliumjodid-Stärke-Papier geprüft (→ Blaufärbung), oder die angesäuerte wäßrige Lösung oder Aufschlämmung wird mit Kaliumjodid versetzt (→ Braunfärbung durch ausgeschiedenes Jod). Aminhaltige Entgiftungsmittel, beispielsweise die Amin-Alkoholat-Rezepturen, sind durch den Amingeruch zu erkennen. Alkalische Entgiftungsmittel können durch Prüfen der wäßrigen Lösung mit pH-Papier erkannt werden.

Das vorsichtige Erhitzen einer kleinen Probe im Reagenzglas gibt Aufschluß darüber, ob es sich um einen anorganischen oder organischen Stoff handelt. Organische Stoffe, wie die Chloramine, verkohlen unter Entwicklung schwarzen Rauches; die anorganischen Aktivchlorverbindungen sind wesentlich temperaturbeständiger und geben weiße oder gelbgrüne Dämpfe ab.

Wichtige Hinweise über die Art des Stoffes können aus den Ergebnissen der qualitativen Elementaranalyse erhalten werden, wie sie im Abschnitt 26.1. beschrieben wird.

Flüssigkeiten werden vorteilhaft durch eine Siedeanalyse untersucht. Wurde allerdings bei der qualitativen Elementaranalyse Stickstoff nachgewiesen, und die Substanz enthält kein Aktivchlor und riecht nicht nach Amin, so ist davon abzuraten, da explosive Nitroverbindungen vorliegen können.

Ist es nicht möglich, an Hand der Siedepunkte eine Identifizierung zu erreichen, so müssen unter Umständen Derivate der konstant siedenden Komponenten hergestellt werden. Die Schmelzpunkte dieser Derivate sind mit Tabellenwerten zu vergleichen.

Amine lassen sich beispielsweise dadurch identifizieren, daß sie in Benzolsulfamide überführt werden. Dazu werden etwa 2 g Substanz mit 40 ml 10%iger Natronlauge und 4 g Benzolsulfochlorid versetzt und kurz im Wasserbad erwärmt. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wird der Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und zur Schmelzpunktbestimmung verwendet.

Die Unterscheidung der wichtigsten Chloramine ist an Hand der folgenden Hinweise möglich.

Etwa 1 g der Probensubstanz wird mit 6 ml Wasser behandelt. Löst sich die Substanz nach kurzem Schütteln auf, liegt ein Monochloramin vor. Alle anderen Chloramine sind in Wasser nicht oder nur zu einem geringen Teil löslich. Die Monochloramine T und B können nach Zusatz von 2 Tropfen Anilin zur wäßrigen Lösung unterschieden werden. Bei Vorliegen von Monochloramin T verfärbt sich die anfangs gelbe Lösung nach einiger Zeit über grün nach braunviolett; Monochloramin bewirkt einen braunen Niederschlag.

Ist die Probensubstanz in Wasser unlöslich, wird 1 g mit 6 ml Äthanol versetzt. Bei Vorliegen von Hexachlormelamin kommt es nach 10 bis 12 min zu einer heftigen Reaktion, bei der ein weißer Bodensatz gebildet wird. Bei Dichloramin T, B oder MS tritt die Reaktion nach 15 bis 20 min auf, und die Substanz löst sich vollständig auf. Dichloramin BS reagiert nach etwa 30 min, und eine weiße Masse wird gebildet.

Zur Unterscheidung der Dichloramine wird eine Lösung von 1 g der Probensubstanz in 10 ml Chloroform hergestellt und mit etwa 100 mg Brenzkatechin (o-Dioxybenzol) versetzt. Eine gelbe Färbung zeigt Dichloramin B an; bei Vorliegen von Dichloramin MS färbt sich die Lösung schnell über Gelb nach tiefrot.

Zur Unterscheidung von Monochloramin T (I), 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin (II), Trichlorisozyanursäure (III) und Trichlormelamin (IV) wird das Filtrat einer Lösung benutzt, die man durch 5 min langes Behandeln von 1 g Probensubstanz mit 6 ml 95%igen Äthanol bei 50 °C erhält. Folgende Prüfungen werden durchgeführt [325]:

Test A: Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen Reagens vermischt; nach 5 min wird ausgewertet. Das Reagens wird durch Auflösen von 2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 15 ml konzentrierter Schwefelsäure und 150 ml Äthanol und Auffüllen mit Wasser auf 500 ml erhalten.

Test B: Das Filtrat wird 5 min im siedenden Wasserbad erwärmt.

Test C: Das Filtrat wird mit 100 mg Brenzkatechin versetzt.

Test D: 0,1 g der Probensubstanz wird mit 5 ml 10%iger Natronlauge und 0,5 ml 5%iger Kupfersulfatlösung versetzt und geschüttelt.

	I	II	III	IV
A	kirschrote F.	Tr.	Tr.	gelbgrüne F.
B	–	–	weißer Nd.	roter Nd.
C	violette F.	gelbgrüne F.	rötl.-braune F.	grüne F.
D	blauer Nd. violette Lsg.	schwarzer Nd.	schwarzer Nd.	blaugrüner Nd. farblose Lsg.

Nd. = Niederschlag Tr. = Trübung F. = Färbung Lsg. = Lösung

Ein mit 2%iger azetonischer Phenothiazinlösung getränktes Reagenzpapier gibt beim Tüpfeln mit Monochloramin-T-Lösung eine violette Färbung [326]. In Gegenwart von Hypochlorit kann Monochloramin T auf folgende Weise nachgewiesen werden [296]: In einem Reagenzglas wird 1 Tropfen der Probenlösung mit 1 Tropfen 10%iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt und geschüttelt; danach werden 2 Tropfen konzentrierter Zinkchloridlösung zugegeben, und es wird erneut geschüttelt. Bei der folgenden Zugabe von 1 Tropfen gesättigter alkoholischer Lösung von Thio-Michler-Keton zeigt eine Blaufärbung Monochloramin T an.

Kontrollfragen

1. Wie erfolgt die Probennahme von Entgiftungsmitteln?
2. Wie wird eine Destillationsanalyse durchgeführt?
3. Wie erfolgt die Bestimmung aktivchlorhaltiger Entgiftungsmittel?
4. Wie erfolgt die Bestimmung des Alkaligehalts von Hypochloritlösung?
5. Mit welchen einfachen Mitteln können unbekannte Entgiftungsmittel identifiziert werden?

Literaturverzeichnis

für die Kapitel 24. bis 32.

[1] Feigl, F.: Z. anal. Chem. *74* (1928), S. 369.
[2] Feigl, F., und E. Rajman: Mikrochem. *12* (1932), S. 133.
[3] Eggertsen, F. T., und F. T. Weiss: Anal. Chem. *29* (1957), S. 453.
[4] Widmark, G.: Acta Chem. Scand. *7* (1935), S. 1395.
[5] Bennett, E. L., und Mitarb.: Anal. Chem. *19* (1947), S. 1035.
[6] Meisel, T., und Mitarb.: Mikrochim. Acta (1961), S. 874.
[7] Fennell, T. R., und Mitarb.: Analyst *82* (1957), S. 639.
[8] Wagner, H.: Mikrochim. Acta (1957), S. 19.
[9] Grisselmann, G., und I. Hagedorn: Mikrochim. Acta (1960), S. 390.
[10] Hashmi, M. H., und Mitarb.: Anal. Chem. *34* (1962), S. 988.
[11] Kainz, G., und F. Schöller: Mikrochim. Acta (1956), S. 843.
[12] Willard, H. H., und O. B. Winter: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *5* (1933) S. 7.
[13] Sass, S., und Mitarb.: Anal. Chem. *31* (1959), S. 1970.
[14] Salsbury, J. M., und Mitarb.: Anal. Chem. *23* (1951), S. 603.
[15] Fennell, T. R. F. W., und J. R. Webb: Talanta (1959), S. 105.
[16] Feigl, F.: Tüpfelanalyse, Bd. II, Frankfurt a. M. 1960.
[17] Cheronis, N. D., und J. B. Entrikin: Semimicro Qualitative Organic Analysis, Interscience Publish., New York 1957.
[18] Feigl, F.: «Spot Tests in Organic Analysis», Elsevier Publish. Comp., 1960.
[19] Groth, A. B., und G. Wallerberg: Acta Chem. Scand. *20* (1966), S. 2628.
[20] Groth, A. B., und M. E. Dahlen: Acta Chem. Scand. *21* (1967), S. 291.
[21] Schönemann: Nicht veröffentlichte Ergebnisse aus den Gasabwehr-Laboratorien der deutschen Wehrmacht, Berlin 1944, enthalten im P. B. 119887 des U.S. Department of Commerce: «Eine neue Reaktion für den Nachweis von labilen Nichtmetall-Halogen-Bindungen».
[22] Larsson, L.: Acta Chem. Scand. *12* (1958) S. 273.
[23] Gehauf, B., und Mitarb.: Anal. Chem. *29* (1957) S. 278.
[24] Marsh, D. J., und E. Neale: J. app. Chem. *8* (1958) S. 394.
[25] Aksnes, G., und K. Sandberg: Acta Chem. Scand. *11* (1957) S. 876.
[26] Gehauf, B., und J. Goldenson: Anal. Chem. *29* (1957) S. 276.
[27] Kondritzer, A.: Armed Forces Med. J. *7* (1956) S. 791.
[28] Goldenson, J.: Anal. Chem. *29* (1957) S. 877.
[29] Grant, G. A., und Mitarb.: Canad. J. Chem. *35* (1957) S. 40.
[30] Matkovic, J., und K. Weber: Arh. hig. rada *15* (1964) S. 141.
[31] Weber, K., und Mitarb.: Croat. chem. Acta *28* (1956) S. 25.

[32] Weber, K., und J. Matkovic: Arch. Toxikol. *21* (1965) S. 38.
[33] Proper, R., und R. W. Rosenthal: Chem. Analyst *45* (1956) S. 79.
[34] Grant, G. A., und K. I. McEwen: Canad. J. Techn. *30*, S. 66.
[35] Saville, B.: Analyst *82* (1957) S. 269.
[36] Epstein, J.: Anal. Chem. *19* (1947) S. 272.
[37] Sass, S., und Mitarb.: Anal. Chem. *29* (1957) S. 1346.
[38] Fischer, V. J., und Mitarb.: USP. 2867509 vom 6. 1. 1959.
[39] Epstein, J., und Mitarb.: Anal. Chem. *27* (1955) S. 1435.
[40] Kramer, D. N., und R. M. Gamson: Anal. Chem. *29* (1957) 12, S. 21 A.
[41] Swidler, R., und G. M. Steinberg: J. Am. Chem. Soc. *78* (1956) S. 3594.
[42] Matoušek, J., und I. Tomíček: Analyse synthetischer Gifte, Berlin 1965.
[43] Steinberg, G. M., und J. Bolger: J. org. Chem. *21* (1956) S. 660.
[44] Marsh, D. J., und E. Neale: Chem. and Ind. (1956) S. 494.
[45] Schreiber, H.: Arch. Toxikol. *16* (1956) S. 129.
[46] Epstein, J., und Mitarb.: J. Am. Chem. Soc. *78* (1956) S. 341.
[47] Cherry, R. H., und Mitarb.: Anal. Chem. *30* (1958) S. 1239.
[48] Beach, L. R., und S. Sass: Anal. Chem. *33* (1961) S. 901.
[49] Sass, S., und Mitarb.: Anal. Chem. *32* (1960) S. 285.
[50] Getz, M. E., und R. R. Watts: J. Assoc. off. agric. Chem. *47* (1964) S. 1094.
[51] Saville, B.: Analyst *83* (1958) S. 670.
[52] Ellmann, G. L.: Arch. Biochem. Biophys. *82* (1959) S. 70.
[53] Ellmann, G. L.: Arch. Biochem. Biophys. *74* (1958) S. 443.
[54] Haglund, H., und I. Lindgren: Talanta *12* (1965) S. 499.
[55] Harley-Mason, J.: J. Chem. Soc. (1952) S. 146.
[56] Grignard, V., und Mitarb.: Ann. Chim. *15* (1921) S. 5.
[57] Marbot, C.: Diss., Universität Basel, 1942.
[58] Schröter, G. A.: Angew. Chem. *49* (1936) S. 164.
[59] Obermiller, M.: Angew. Chem. *49* (1936) S. 162.
[60] Koblin, A.: Anal. Chem. *30* (1958) S. 430.
[61] Allsopp, C. B.: Analyst *75* (1950) S. 281.
[62] Kinsey, V. E., und W. M. Grant: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. *18* (1946) S. 794.
[63] Houff, H., und R. D. Schmitz: Anal. Chem. *25* (1953) S. 1258.
[64] Trams, E. G.: Anal. Chem. *30* (1958) S. 256.
[65] Epstein, J., und Mitarb.: Anal. Chem. *27* (1955) S. 1435.
[66] Friedman, O. M., und E. Booer: Anal. Chem. *33* (1961) S. 906.
[67] Lamouroux, A., und Y. Leburgou: Mem. Poudres *40* (1958) S. 377.
[68] Sass, S., und Mitarb.: Analytic. Chem. *30* (1958) S. 529.
[69] Gutzeit, M.: Pharmaz. Ztg. *24* (1879) S. 263.
[70] Sanger und Black: J. Chem. Soc. *26* (1917) S. 1115.
[71] Winkler, L. W.: Angew. Chem. *30* (1917) S. 114.
[72] Ilosvay, L.: Berichte *32* (1899) S. 2697.
[73] Gehauf, B., und M. M. Falkof: USP. 2689983 vom 21. 1954.
[74] Brückner, G., und M. Parkany: Magyar Kem. Foly. *68* (1962) S. 164.
[75] Mourieu, H., und Mitarb.: Compt. rend. *228* (1949) S. 1954.
[76] Anger, V.: Mikrochim. Acta *3* (1938) S. 24.
[77] Malatesta, P., und Mitarb.: Ric. sci. *28* (1958) S. 1683.

[78] Reissert, A.: B. *37* (1904) S. 831.
[79] Studinger, J.: Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. *27* (1936) S. 8.
[80] Lamouroux, A., und Y. LeDuigou: Mem. Poudres *40* (1958) S. 377.
[81] Daecke, H., und K. Kraul: Z. f. anal. Chem. *178* (1961) S. 412.
[82] Fournier, R. M., und M. Person: Chim. Analyt. *29* (1957) S. 155.
[83] Pertusi, C., und G. Gastaldi: Chem.-Ztg. *37* (1913) S. 609.
[84] Feigl, F., und A. Caldas: Mikrochim. Acta (1955) S. 992.
[85] Johnson, J. E., und E. R. Poor: USP. 2753248 von 1956.
[86] Guilbault, G. G., und D. N. Kramer: Anal. Chem. *38* (1966) S. 834.
[87] Kondo, W.: J. prakt. Chem. *69* (1904) S. 105.
[88] Malatesta, P., und M. Dubini: Ricerca Sci. *27* (1957) S. 3649.
[89] Asmus, E., und H. Garschhagen: Z. anal. Ch. *138* (1953) S. 414.
[90] Feigl, F.: Tüpfelanalyse, Bd. II, S. 333, Frankfurt a. M. 1960.
[91] Feigl, F.: Z. anal. Chem. *74* (1928) S. 380.
[92] Gad, G., und H. Schlichting: Gesundheits-Ing. *76* (1955) S. 373.
[93] Feigl, F.: Spot Tests in Organic Analysis, Elsevier (New York) 1960.
[94] Shepherd, M., und Mitarb.: Anal. Chem. *19* (1947) S. 77.
[95] Feigl, F.: Mikrochem. *2* (1924) S. 188.
[96] Feigl, F., und W. Auffrecht: Rec. trav. chim. Pays-Bas *58* (1939) S. 1127.
[97] Feigl, F.: Tüpfelanalyse, Bd. I, Frankfurt a. M. 1960.
[98] Fischer, H.: Z. anal. Ch. *73* (1928) S. 54.
[99] Dalen, E., und G. de Vries: Analyt. Chim. Acta *3* (1949) S. 567.
[100] Feigl, F., und F. Neuber: Z. anal. Ch. *62* (1923) S. 382.
[101] Kühnel-Hagen, S.: Mikrochem. *15* (1934) S. 313.
[102] Feigl, F., und P. W. West: Anal. Chem. *19* (1947) S. 351.
[103] Salsbury, J. M., und Mitarb.: Analytic. Chem. *23* (1951) S. 603.
[104] Ramsey, L. L., und W. Patterson: J. Assoc. Off. Agric. Chem. *34* (1951) S. 827.
[105] Malusek, J., und J. Matoušek: Pracovni lekarstvi *15* (1963) S. 245.
[106] Hofmann, A.: Die Mutterkornalkaloide, Stuttgart 1964, S. 115.
[107] Van Urk, H. W.: Pharm. Weekbl. *66* (1929) S. 473.
[108] Pöhm, M.: Arch. Pharm. *286* (1953) S. 509.
[109] Allport, N. L., und T. T. Cocking: Quart. J. Pharmac. Pharmacol. *5* (1932) S. 341.
[110] Dal Cortivo, L. A., und Mitarb.: Anal. Chem. *38* (1966) S. 1959.
[111] Freseníus, W., und W. Schneider: Z. f. anal. Chem. *203* (1964) S. 417.
[112] Epstein, J., und M. M. Demek: Anal. Chem. *39* (1967) S. 1136.
[113] Stachlewska-Wrobłowa, A.: Biul. Wojsk. Akad. Techn. *21* (1972) S. 109.
[114] Welch, C. M., und H. A. Smith: J. Am. Chem. Soc. *75* (1953) S. 1412.
[115] Kramer, D. N., und E. B Hackley: Anal. Letters (1968) S. 919.
[116] Gillespie, A. M.: Anal. Letters (1969) S. 609.
[117] Vastagh, G.: Pharmaz. Ztschr. Dtsch. *81* (1940) S. 265 und 277.
[118] Lamouroux, A.: Mém. Poudres *38* (1956) S. 383.
[119] Owens, E. J., und C. L. Punte: Amer. ind. Hyg. Assoc. *24* (1963) S. 262.
[120] Rieder, H. P., und M. Böhmer: Helv. Chim. Acta *43* (1960) S. 638.
[121] Krupka, R. M.: Biochemistry *5* (1966) S. 1988.
[122] Tammelin, L.-E.: Arkiv Kemi *12* (1958) S. 287.
[123] Tammelin, L.-E.: Acta Chem. Scand. *11* (1957) S. 1340.

[124] Michel, H.O.: J. Lab. clin. Med. *34* (1949) S. 1564.
[125] Ammon, R., und G. Voss: Pflügers Arch. ges. Physiol. *235* (1935) S. 393.
[126] Ammon, R., und F.J. Zapp: Klin. Wchschr. *33* (1955) S. 759.
[127] Huerga, J. de la, und Mitarb.: Amer. J. clin. Path. *22* (1952) S. 1126.
[128] Heinecker, R., und I. Mayer: Klin. Wschr. *35* (1957) S. 340.
[129] Larsson, L., und B. Hansen: Svensk Kem. Tidskr. *68* (1956) S. 521.
[130] Michel, O.H.: J. Lab. clin. Med. *34* (1949) S. 1564.
[131] Adie, P.A., und J. Tuba: Biochim. Biophys. Acta *50* (1961) S. 70.
[132] Stedman, E., und L.H. Easson: Biochem. J. *26* (1932) S. 2056.
[133] Herzfeld, E., und Ch. Stumpf: Wiener klin. Wchschr. *67* (1955) S. 874.
[134] Herst.: Österreich. Stickstoffwerke AG., Linz.
[135] Herst.: VEB Feinchemie, Sebnitz/Sachsen.
[136] Matoušek, J., und J. Čerman: Pracovni lekarstvi *16* (1964) S. 13.
[137] Hestrin, S.: J. Biol. Chem. *180* (1949) S. 249.
[138] Pilz, W., und Mitarb.: Klin. Wchschr. *43* (1965) S. 1227.
[139] Hanker, J.S., und Mitarb.: J. Am. Pharm. Assoc. *157* (1958) S. 728.
[140] Ellmann, G.L., und Mitarb.: Biochem. Pharmacol. *7* (1961) S. 88.
[141] Garry, P.J., und J.I. Routh: Clin. Chem. *11* (1965) S. 91.
[142] Kramer, D.W., und Mitarb.: Anal. Chem. *34* (1962) S. 842.
[143] Fischerova-Bergerova, V.: Pracovni lekarstvi *16* (1964) S. 8.
[144] Barnet, R.J., und A.M. Seligman: Science *114* (1951) S. 579.
[145] Kramer, D.N., und R.M. Gamson: Anal. Chem. *30* (1958) S. 251.
[146] Giang, P.A., und S.A. Hall: Anal. Chem. *23* (1951) S. 1830.
[147] Strelitz, F.: Biochem. J. *38* (1944) S. 86.
[148] Jansz, H.S., und J.A. Cohen: Biochim. Biophys. Acta *56* (1962) S. 531.
[149] Pokrowski, A.A.: Fragen med. Chem. (UdSSR) *4* (1958) S. 292.
[150] Fournier, R.-M.: Mem. Poudres *40* (1958) S. 403.
[151] Stade, K.: DP. (DDR) 34318 vom 25.7.1961.
[152] Sandi, E., und J. Wright: Chem. and Ind. *30* (1961) S. 1161;
Sandi, E.: Nahrung *6* (1962) S. 57.
[153] Guilbault, G.G., und Mitarb.: Anal. Chem. *34* (1962) S. 1437.
[154] Bauman, E.K., und Mitarb.: Anal. Chem. *37* (1965) S. 1378.
[155] Hicks, G.P., und S.J. Updike: Anal. Chem. *38* (1966) S. 726.
[156] Guilbault, G.G., und D.N Kramer: Anal. Chem. *37* (1965) S. 1675.
[157] Ebenda, S. 120.
[158] Kramer, D.N., und G.G. Guilbault: Anal. Chem. *36* (1964) S. 1662.
[159] Epstein, J., und Mitarb.: Anal. Chem. *29* (1957) S. 1050.
[160] Archer, T.E., und G. Zweig: J. Agric. Food Chem. *7* (1959) S. 178.
[161] Zacks, S.I., und J.M. Blumberg: Military Medicine *129* (1964) S. 1084.
[162] Guilbault, G.G., und D.N. Kramer: Anal. Chem. *36* (1964) S. 409.
[163] Drägerwerk: DAS. 1126650 vom 9.11.1955.
[164] Bergmeyer, H.U. (Hrsg.): Methoden der enzymatischen Analyse; 2. Auflage, Akademie-Verlag, Berlin 1970.
[165] Karačnik, M.I., und Mitarb.: Uspechi chimii *39* (1970) S. 1050-1073.
[166] Merck-Patent: DAS. 1598739 vom 15.3.1973.
[167] Baum, G.: Anal. Biochem. *39* (1971) S. 65-72.

[168] Guilbault, G.G., und Mitarb.: Anal. Letters *1* (1968) S. 365–379.
[169] Brestkin, A.P., und Mitarb.: Biochimija *34* (1969) S. 277.
[170] Van Hoordonk, C., und Mitarb.: Anal. Biochem. *48* (1972) S. 33.
[171] Burganov, R.K., und A.P. Kadochnikov: UdSSR-Patent 335253 vom 11.4.1972.
[172] Kremzner, L.T., und I.B. Wilson: J. biol. Chem. *238* (1963) S. 1714.
[173] Barendsz, A.W., und L. Gingaar: TNO Nieuws *25* (1970) S. 199.
[174] Baum, G., und F.B. Ward: Anal. Chem. *43* (1971) S. 947.
[175] Stachlewska-Wrobłowa, A.: Biul. Wojsk. Akad. Techn. *20* (1971) S. 87.
[176] Kramer, D.N., und R.M. Gamson: US-Patent 3515644 vom 10.4.1967.
[177] Guilbault, G.G., und Mitarb.: Anal. Chim. Acta *52* (1970) S. 75.
[178] Matoušek, J., und Mitarb.: Chem. Zvesti *22* (1968) S. 184.
[179] Guilbault, G.G., und J. Das: Anal. Biochem. *33* (1970) S. 341.
[180] Baum, G., und Mitarb.: Biochim. Biophys. Acta *268* (1972) S. 411.
[181] Richters, C.E.: Die Tiere im chemischen Kriege; Berlin 1932.
[182] Weiss, Ch.M., und J.L. Botts: Sewage Ind. Wastes *29* (1957) S. 810.
[183] Weiss, Ch.M.: J. Water Pollut. Control Fed. *37* (1965) S. 647.
[184] Zitowitsch, J.S., und Mitarb.: Farmakol. i Toksikol. *7* (1944) S. 44.
[185] Behrens und Kärber: Arch. exper. Path. Pharmak. *177* (1935) S. 379.
[186] Glaser, C.B., und Mitarb.: J. Chromatogr. *50* (1970) S. 151.
[187] Kuhnen, H.: Mitt. Fraunhofer-Gesellsch. *7* (1969) S. 2.
[188] Ludemann, W.D., und Mitarb.: Anal. Chem. *41* (1969) S. 679.
[189] Verwej, A., und Mitarb.: J. Chromatogr. *69* (1972) S. 407.
[190] Genest, K., und C.G. Farmilo: J. Pharmac. Pharmacol. *16* (1964) S. 250.
[191] Stanford, P.G.: Analyst *92* (1967) S. 64.
[192] Perry, V.A.: J. Ass. Offic. Anal. Chem. *53* (1970) S. 737.
[193] Thellmann, H.: Z. anal. Chem. *262* (1972) S. 192.
[194] Nowtir, M., und E.A. Pfitzer: Amer. Ind. Hyg. Ass. J. *32* (1971) S. 163.
[195] Munier, R., und M. Macheboeuf: Bull. soc. chim. biol. *33* (1951) S. 846.
[196] Ackermann, H.: Nahrung *10* (1966) S. 273.
[197] Schutzmann, R.L.: J. Ass. Off. Anal. Chem. *53* (1970) S. 1056.
[198] Ragab, M.T.H.: Bull. environ. Contam. Toxicol. *2* (1967) S. 279.
[199] Meinard, C.: J. Chromatogr. *61* (1971) S. 173.
[200] Vogel, A.I., und Mitarb.: J. Chem. Soc. (1952) S. 514, 531, 535.
[201] Sayre, R.: J. Am. Chem. Soc. *80* (1958) S. 5438.
[202] Krell, E.: Handbuch der Laboratoriumsdestillation, Berlin 1958.
[203] Sandi, E.: Z. anal. Chem. *167* (1959) S. 241.
[204] Kirchner, F.: Z. angew. Physik *8* (1956) S. 478.
[205] Mottlau, A.Y.: Analytic. Chem. *29* (1957) S. 1196.
[206] Bridicka, R.: Coll. czechoslov. chem. Comm. *9* (1937) S. 76.
[207] Tekal, V.: Chem. Listy *49* (1955) S. 1499.
[208] Mantsavinos, R., und J.E. Christian: Anal. Chem. *30* (1958) S. 1071.
[209] Kalvoda, R.: Sbornik praci (1954) S. 58.
[210] Beach, L.K.: USP. 2991302 vom 4.7.1961.
[211] Jakob, F., und Mitarb.: Talanta *8* (1961) S. 431.
[212] Varon, A., und Mitarb.: Talanta *9* (1962) S. 573.
[213] Tammelin, L.-E.: Arkiv för Kemi *12* (1958) S. 287.

[214] Larsson, L.: Acta Chem. Scand. *11* (1957) S. 1131.
[215] Mühlmann, R., und H. Tietz: Höfchen-Briefe *2* (1956) S. 116.
[216] Augustinsson, K. B., und G. Jonsson: Acta Chem. Scand. *11* (1957) S. 275.
[217] Cook, J. W.: J. Ass. Off. Agr. Chem. *37* (1954) S. 987.
[218] Metcalf, R. L., und R. B. March: Science *117* (1953) S. 527.
[219] Eichenberger, J., und L. Gay: Mitt. Geb. Lebensmitt. Hyg. *51* (1960) S. 423.
[220] Hanes, C. S., und F. A. Isherwood: Nature *164* (1949) S. 1107.
[221] Ortloff, R., und P. Franz: Z. Chem. *5* (1965) S. 388.
[222] Niessen, H., und Mitarb.: J. Chromatogr. *9* (1962) S. 111.
[223] Fischer, R., und N. Otterbeck: Sci. Pharm. *27* (1959) S. 1.
[224] Menn, J. J., und Mitarb.: J. Agr. Food. Chem. *5* (1957) S. 601.
[225] Henniger, G. F.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. *9* (1937) S. 479.
[226] Bent, H. E., und C. A. Kreibell: J. Am. Chem. Soc. *72* (1950) S. 2757.
[227] Waldi, D., und Mitarb.: J. Chromatogr. *6* (1961) S. 61.
[228] Bäumler, J., und S. Ripstein: Pharmac. Acta Helvetiae *36* (1961) S. 382.
[229] Plapp, F. W., und J. E. Casida: Analyt. Chem. *30* (1958) S. 1622.
[230] Abbott, D. C., und Mitarb.: Analyst *89* (1964) S. 480.
[231] Gunst, K., und C. G. Farmilo: J. Pharmacy Pharmacol. *16* (1964) S. 250.
[232] Kienitz, H.: Chemie-Ing.-Techn. *32* (1960) S. 643.
[233] Teasley, J. I., und W. S. Cox: J. Amer. Water Works Assoc. *55* (1963).
[234] Giuffrida, L.: J. Ass. Off. Agr. Chem. *47* (1964) S. 293.
[235] Jelks, R., und Mitarb.: Brit. J. Ind. Med. *28* (1971) S. 96.
[236] Verweij, A., und Mitarb.: J. Chromatogr. *54* (1971) S. 151.
[237] Okonek, S.: Arch. Toxikol. *29* (1972) S. 255.
[238] Albro, P. W., und L. Fishbein: J. Chromatogr. *46* (1970) S. 202.
[239] Sass, S., und Mitarb.: Anal. Chem. *43* (1971) S. 462.
[240] Steinigen, M.: Dtsch. Apoth.-Ztg. *112* (1972) S. 51.
[241] Muntsch: Gasschutz und Luftschutz (1932) S. 273.
[242] Nielsen, A.: Gasschutz und Luftschutz (1935) S. 48 und 214.
[243] Grabowski, O.: DRP. 722293 vom 2. 10. 1942.
[244] Ligtenberg, H. C.: Chem. Weekbl. *34* (1937) S. 321.
[245] DRP. 710532 vom 16. 9. 1941.
[246] Leber, H.: DAS. 1198590, angem. 5. 4. 1963.
[247] Witten, B. und A. Prostak: Anal. Chem. *29* (1957) S. 885.
[248] Kramer, D. N., und Mitarb.: USP. 2926072 vom 23. 2. 1960.
[249] Fischer, V. J., und Mitarb.: USP. 2867509 vom 6. 1. 1959.
[250] Suchier, A.: Z. anal. Chem. *79* (1929) S. 183.
[251] Liddel, H. F.: Analyst *82* (1957) S. 375.
[252] Kretov: J. Prikl. Khim. *2* (1929) S. 483.
[253] Thommann, J.: Schweiz. Apoth.-Ztg. *75* (1937) S. 41.
[254] Dixon, B. E., und G. C. Hanor: Analyst *84* (1959) S. 463.
[255] Pertusi, C., und E. Gastaldi: Chem. Ztg. *37* (1913) S. 609.
[256] Carhart, H. W., und J. A. Krynitsky: A. P. 2534229 vom 19. 12. 1950.
[257] Sherrard, G. C.: U.S. Publ. Health Service (1928) S. 1224.
[258] Peters, H. A. J.: Safety in the Chemical Laboratories, London 1951, S. 165.
[259] Gettler, A. O., und L. Goldbaum: Anal. Chem. *19* (1947) S. 270.

[260] Dixon, B.E., G.C. Hands und A.F. Bartlett: Analyst *83* (1958) S. 199.
[261] Guignard: C.R. *142* (1906) S. 552.
[262] Deckert, W.: Hyg. Infekt.-Krankh. *109* (1929) S. 485.
[263] Spica: Gazz. Ch. (Italien) *49* (1919) S. 299.
[264] Biedebach: Süddeutsche Apoth.-Ztg. (1949) S. 17.
[265] DRP. 710531 vom 16.9.1941.
[266] Cruikshank, A.J., und Mitarb.: Anal. Chem. *19* (1947) S. 849.
[267] Yoe, J.H., und E.C. Cogbill: Microchim. Acta *48* (1951) S. 492.
[268] Mourieu, H., P. Chovin und Mitarb.: Arch. Malad. Prof. *11* (1950) S. 445.
[269] Winkler, L.W.: Z. anal. Chem. *97* (1934) S. 18.
[270] Grosskopf, K.: Chem.-Ztg. *87* (1963) S. 270.
[271] Grosskopf, K.: ebenda *83* (1959) S. 115.
[272] Young, J.C., und Mitarb.: Anal. Chem. *30* (1958) S. 1236.
[273] Cherry, E.H., und Mitarb.: Anal. Chem. *30* (1958) S. 1239.
[274] Koblin, A., und J. Epstein: Armed Forces Chem. J. Sept./Okt. (1957) S. 24.
[275] Neale, E., und B.J. Perry: Analyst *84* (1959) S. 226.
[276] Reber, H., und W. Volkart: Vierteljahresschrift für Schweizer Sanitätsoffiziere (1961) S. 16.
[277] Mutschin, A.: Zivilschutz *27* (1963) S. 164.
[278] Hillenbrand, L.J., und Mitarb.: Microchem. J. *7* (1963) S. 78.
[279] Grosskopf, K.: Fortschr. chem. Forsch. *5* (1966) S. 530.
[280] Leichnitz, K.: Chem.-Ztg. *91* (1967) S. 141.
[281] Hill, R., und Mitarb.: Ann. Occup. Hyg. *14* (1971) S. 289.
[282] Hinkley, E.D., und P.L. Kelley: Science *171* (1971) S. 635.
[283] Barendsz, A.W., und L. Ginjaar: Chem. Weekblad *66* (1970) S. 24.
[284] Fröstling, H., und A. Brantte: J. Phys. (1972) S. 251.
[285] Vertes, M.A., und H.G. Oswin: A.P. 3470071 vom 30.9.1969.
[286] Stahl, E.: J. Chromatogr. *37* (1968) S. 99.
[287] Mohler, H.: Protar *10* (1944) S. 27, 60.
[288] Spurr, R.A., und T.A. Chubb: Spectrochim. Acta *10* (1958) S. 431.
[289] Larsson, L.: Acta Chem. Scand. *6* (1952) S. 1470.
[290] Lorquet, J.C., und S. Vassart: Bull. Soc. Chim. Belgique *68* (1959) S. 336.
[291] Bellamy, L.J., und L. Beecher: J. Chem. Soc. (1953) S. 728.
[292] Moncrieff, R.W.: J. Physiol. *133* (1956) S. 2.
[293] Poziomek, E.J., und Mitarb.: Microchem. J. *16* (1972) S. 136.
[294] SIPRI, Vol. II: CB Weapons Today, Stockholm 1973.
[295] Otto, K., M. Schindler und W. Trebesius: Chemische Waffen, Mittel und Methoden des chemischen Schutzes, Militärverlag der DDR, Berlin 1973.
[296] Rothlin, E.: Schweiz. med. Wschr. *73* (1943) S. 1205.
[297] Trevan, J.W.: Proc. Roy. Soc., London Ser. B. *101* (1927) S. 483.
[298] Litchfield, J.T.: J. Pharmacol. Exper. Therap. *96* (1949) S. 99.
[299] Marriott, J.: Internat. Wehrrevue (Genf) *2* (1969) S. 170.
[300] Robinson, J.P.P.: SIPRI CBW-Studie, Kapitel C, Teil I: Der technische und militärische Stand und die Entwicklungstendenz chemischer und biologischer Waffen, Stockholm 1969.
[301] Agnew, F.R., und Mitarb.: USP. 3689224 vom 5.9.1972.

[302] Stroterhoff, H.L.: USP. 3740196 vom 19.6.1973.
[303] Gamson, R.M., und Mitarb.: Environ. Sci. Technol. *7* (1973) S.1137.
[304] Niederschulte, U., und K.Ballschmiter: Z. Anal. Chem. *269* (1974) S.360.
[305] Katz, S.E.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. *49* (1966) S.452.
[306] Thielemann, H.: Z. Anal. Chem. *272* (1974) S.286.
[307] Look, M., und L.R.White: J. Chrom. *50* (1970) S.145.
[308] Cheng, H.H.: J. Agric. Food. Chem. *17* (1969) S.1174.
[309] Aly, D.M., und S.D.Faust: Anal. Chem. *36* (1964) S.2200.
[310] Bestimmungsmethoden der Wuchsregulatoren und Herbizide, Nauka, Moskau 1966.
[311] Zweig, G.: Analytische Methoden für Pestizide, Pflanzenwuchsregulatoren und Lebensmittelzusätze, Teil IV: Herbizide, Academic Press, New York 1964.
[312] Devine, J.M., und G.Zweig: J. Assoc. Off. Anal. Chem. *52* (1969) S.187.
[313] Colas, A., und Mitarb.: Chim. Anal. *54* (1972) S.7 und S.62.
[314] Leahy, J.S., und T.Taylor: Analyst *92* (1967) S.1095.
[315] Hall, R.C., und Mitarb.: Anal. Chem. *42* (1970) S.423.
[316] Berenne, A., und J.N.Ogata: J. Chrom. *46* (1970) S.110.
[317] Mieure, J.P., und M.W.Dietrich: J. Chrom. Sci. *11* (1973) S.559.
[318] Herzel, F., und E.Lahmann: Gesundheits-Ing. *94* (1973) S.275.
[319] Frostling, H.: J. Phys., E: Sci. Instr. *6* (1973) S.863.
[320] Haddadin, M., und Mitarb.: Anal. Chem. *46* (1974) S.2072.
[321] Kirkland, J.J.: Anal. Chem. *34* (1962) S.428.
[322] Gibson, N.C.C., und Mitarb.: J. Chrom. *92* (1974) S.162.
[323] Jander, G., und H.Wendt: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Hirzel-Verlag, Leipzig 1958.
[324] Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962;
Bauer, H., und H.Moll: Die organische Analyse, Akad. Verlagsges. Leipzig 1967.
[325] Quinn, E.J., und J.V.Karabinos: Chemist-Analyst *44* (1955) S.49.
[326] Feigl, F., und D.Haguenauer-Castro: Chemist-Analyst *51* (1962) S.7.
[327] Michel, H.O., und Mitarb.: Environ. Sci. Technol. *7* (1973) S.1045.
[328] Pohrer, R.H., und Mitarb.: US-Patent 3624095 vom 30.11.1971.
[329] Novak, T.J., und E.J.Pozhomek: US-Patent 3787184 vom 22.1.1974.
[330] Epstein, J., und L.M.Berkowitz: US-Patent 3844905 vom 29.10.1974.
[331] Shakelford, W.M., und G.G.Guilbault: Anal. chim. Acta *73* (1974) S.383.
[332] Hassan, S.S.M., und S.A.J.Thoria: Microchem. J. *18* (1973) S.622.

Anhang

Sofortmaßnahmen bei Vergiftungen durch chemische Kampfstoffe

Merke! Bei allen Vergiftungen durch chemische Kampfstoffe sind möglichst schnell medizinisch ausgebildete Kräfte hinzuzuziehen! Handle schnell und leite sofort die Maßnahmen der Ersten Hilfe ein! Voraussetzung dafür ist die Ermittlung der Art des Kampfstoffs oder der Kampfstoffgruppe. Nicht in jedem Fall ist der Grad der Vergiftung sofort einschätzbar. Bei hochtoxischen Verbindungen geht es um das Leben des Betroffenen.
Alle nachfolgenden Maßnahmen sind nur eine Erste Hilfe und ersetzen keinesfalls eine ärztliche Behandlung. Verhindere sofort eine weitere Gifteinwirkung durch

- Anlegen der Schutzmaske,
- Entfernen aus dem vergifteten Raum,
- Ablegen der vergifteten Bekleidung,
- Beseitigen des Kampf- oder Giftstoffs von der Körperoberfläche,
- Anlegen aller übrigen Schutzausrüstungsgegenstände.

Vergiftungen durch phosphororganische Verbindungen

Intramuskuläre (vom Arzt intravenöse) Injektionen möglichst hoher Dosen von Atropin (2–3 mg/Dosis), PAM, Obidoxim oder Trimedoxim (250 mg/Dosis) oder Pralidoxim (500 mg/Dosis). Wiederholung nach 8 bis 10 min. Die Atropingaben fortsetzen, bis die Bindehaut trocken und die Pupillen normal sind.
Die rote Sofort-Schnellspritze des Medizinischen Schutzpäckchens enthält diese Antidote!
Künstliche Beatmung, besonders von Mund zu Mund oder Sauerstoff unter Druck.

Haut: Mit der Salbe des Entgiftungspäckchens behandeln oder Waschungen mit 10%igen wäßrigen Lösungen mit Natriumhydrogenkarbonat, Ammoniak, Amine oder Kresolate.

Augen, Mund: 2- bis 3%ige Natriumhydrogenkarbonatlösungen. Die Augen danach mit 1 bis 2 Tropfen einer Homatropinlösung mit 0,4% Novesin behandeln.

Magen: Erbrechen auslösen oder sondenlose Magenspülung, Aktivkohlenaufschlämmungen, mindestens 250 g Aktivkohle, verabreichen.

Vergiftungen durch fluororganische Verbindungen

Vom Arzt intravenöse Injektionen von 20 cm^3 Kalziumglukonat. Hochprozentiges Äthanol verabreichen.
Erbrechen herbeiführen, Magenspülung und -entleerung, Gurgeln und Mundspülen mit Kaliumpermanganatlösungen. Sauerstoffbeatmung.

Vergiftungen durch Blausäure und Zyanverbindungen

Alle 2 Minuten bis zu 3- bis 8mal etwa 30 Sekunden Amylnitrit einatmen lassen. Intramuskuläre Injektion von 0,01 mg Lobelin. Starken Kaffee oder Koffein verabreichen. Warm halten.
Die Brechampullen des Medizinischen Schutzpäckchens enthalten Amylnitrit!
Magen: Magenentleerung herbeiführen, Zuführung einer Mischung aus 2 g $FeSO_4$ und 20 g MgO in 100 cm^3 Wasser.

Vergiftungen durch Phosphor- und Arsenwasserstoff

Künstliche Beatmung. PH_3-Vergiftung wie bei Blausäure. AsH_3-Vergiftung: 1,5 bis 3 mg/kg Körpergewicht 3mal stündlich Dithiolglyzerin verabreichen.

Vergiftungen durch lungenschädigende Verbindungen

Völlige Ruhigstellung in Rückenlage. Warm halten, eventuell heiße Getränke verabreichen. Orale Gaben von 3 bis 4 g Hexamethylentetramin (Urotropin) vor Ausbildung des Lungenödems. Sauerstoffzufuhr **ohne** Druck, reizlindernde Inhalationsmittel (Äther, Menthol u. ä.) einatmen lassen.
Schonendster Transport der Vergifteten, auch der Personen, die im Verdacht stehen, vergiftet zu sein.

Vergiftungen durch hautschädigende Kampfstoffe

Haut: Mit der Salbe des Entgiftungspäckchens behandeln oder 10%ige Lösungen von Monochloramin, Wasserstoffperoxid, 1%ige von Kaliumpermanganat verwenden (Waschungen, Eintauchen, Baden oder feuchte Umschläge). Bei Yperitschädigungen eignen sich auch Hexamethylentetraminlösungen (Urotropin). Beim Fehlen von Chemikalien mit Warmwasser und Seife waschen.

Augen: 2%ige Natriumhydrogenkarbonatlösung oder 3%iges Borwasser, danach stündlich 1 Tropfen Toazolin-Augentropfen; bei aufgetretenen Schädigungen alkalische Augensalbe einstreichen.

Magen: Aktivkohleaufschlämmungen mit mindestens 250 g Aktivkohle verabreichen, Erbrechen herbeiführen.

Bei Schmerzen Dolcontral verabreichen.
Die weiße Sofort-Schnellspritze des Medizinischen Schutzpäckchens enthält ein schmerzinderndes Mittel.

Vergiftungen durch reizerregende Kampfstoffe

Bei Vergiftungen durch hohe Konzentrationen ist wie bei lungenschädigenden Kampfstoffen zu verfahren!

Mund: Gurgeln mit alkalischen Lösungen, bei arsenorganischen Kampfstoffen auch mit kleinen Mengen Kognak.

Augen: 3- bis 5%ige Natriumhydrogenkarbonatlösungen oder mit einer 3%igen Borsäurelösung, alkalische Augensalbe einstreichen.

Sofortmaßnahmen bei Schädigungen und Vergiftungen durch Entgiftungs- und Lösungsmittel

Merke! Bei allen Unfällen, besonders bei Schädigungen der Augen und bei inneren Vergiftungen, ist sofort ein Arzt hinzuzuziehen! Laien dürfen nur die Erste Hilfe leisten.

Beachte! Den Grad einer Schädigung oder Vergiftung kann man nicht in allen Fällen sofort einschätzen. Unfälle soll man ernster nehmen, als sie erscheinen.

Verhindere sofort eine weitere Schädigung oder Vergiftung! Transportiere den Vergifteten sofort in ein Krankenhaus! Wähle als Begleiter einen Fachkundigen aus!

Bewußtlosen darf man keine Flüssigkeiten einflößen!

Denke daran! Das weitere Schicksal des Vergifteten hängt von der Zeit ab. Handle schnell und richtig!

Hinweis! Peroral aufgenommene nichtätzende Gifte sind durch Erbrechen oder durch Magenspülungen aus dem Magen zu entfernen!

Das Erbrechen ruft man durch Kitzeln des Rachens mit einer Federpose oder mit dem Finger hervor.

Eine Magenspülung führt man durch, indem durch einen 150 cm langen Schlauch lauwarmes Wasser eingegossen wird. Bei der zweiten Spülung werden dem Wasser etwa 2% medizinische Kohle zugesetzt. Auf diesem Wege kann auch Natriumsulfat als abführendes Mittel eingebracht werden. Man verwende dazu eine Lösung von 30 g Natriumsulfat in 500 cm^3 Wasser, dem 30 g medizinische Kohle zugesetzt sind.

Alkalihydroxide, Laugen, Alkalialkoholatlösungen

Haut
Spritzer mit viel Wasser oder mit einer 1%igen Essigsäure abspülen.

Augen
Sofort mit fließendem Wasser 10 bis 15 min die Laugenreste bei geöffneten Augenlidern herausspülen. Der Verletzte ist dabei in die Rückenlage zu bringen. Nach dem Ausspülen der Augen diese mit einem weißen sauberen Tuch bedecken. Verwende keine Säuren zum Ausspülen der Augen!

Mund, Magen
Sofortiges Trinken einer 1%igen Zitronen- oder Essigsäure. Notfalls ist Milch mit rohen Eiern zu verabreichen.
Keine Brechmittel geben, und keine Magenspülungen durchführen!

Säuren, Säurehalogenide

Haut
Säurespritzer mit viel Wasser abspülen oder mit Kreide, Natriumkarbonat oder Natriumhydrogenkarbonat neutralisieren.

Augen
Wie bei Laugenätzungen verfahren.
Keine Alkalien zum Ausspülen verwenden!

Mund, Magen
Verabreichung von eisgekühltem Wasser, in dem Magnesiumoxid (Magnesia usta) aufgeschlämmt ist. Notfalls Lösungen von Natriumhydrogenkarbonat oder Kreide (Kalziumkarbonat) verwenden.
Beachte dabei, daß die Bildung von Kohlendioxid gefährlich werden kann.

Ammoniak, Ammoniumhydroxid, Amine

Einatmung
Sofort frische Luft. Keine künstliche Atmung, Sauerstoffinhalation, Körperruhe, liegender Transport, Wärme, Essigsäure-, Alkohol- oder Ätherdämpfe einatmen lassen. Sofortige Einlieferung in ein Krankenhaus.

Haut
Wie bei Laugenverätzungen.

Augen
Wie bei Laugenverätzungen.

Mund, Magen
Wie bei Laugenverätzungen.

Chlor

Einatmung
Sofort frische Luft. Gehverbot, liegender Transport, in Ruhelage tief atmen lassen, keine künstliche Atmung. Der Vergiftete ist warm zu halten, keine Flüssigkeitszufuhr. Alkohol- oder Wasserdampf einatmen lassen, zur Reizlinderung 0,5%ige Natriumhydrogenkarbonatlösung aerolisieren und einatmen lassen.
Den Vergifteten sofort in ein Krankenhaus einliefern.

Physikalische Konstanten ausgewählter chemischer Kampfstoffe

Kampfstoff	Summenformel	*F* °C
1	2	3
Alkylaminocyan-und-flourphosphate (vgl. Bd. 1, Tab. 12.30, S. 464)		
Arsenwasserstoff	H_3As	−116,3
Äthyl-bis-(2-chloräthyl)-amin	$C_6H_{13}Cl_2N$	−34,4
Äthyldichlorarsin	$C_2H_5Cl_2As$	−65
1,2-Bis-(2-chloräthylthio)-äthan (Sesquiyperit)	$C_6H_{12}Cl_2S_2$	57
Bis-(2-chloräthyl)-thioäther (Schwefelyperit)	$C_4H_8Cl_2S$	13,5 ... 14,5
2,2'-Bis-(2-chloräthylthio)-diäthyläther (Sauerstoffyperit)	$C_8H_{16}Cl_2OS_2$	10
Brombenzylzyanid	C_8H_6BrN	25,4
Bromazetophenon	C_8H_7BrO	50,5
Bromzyan	CBrN	52
Chinuklidylbenzilat (BZ)	$C_{21}H_{23}O_3N$	190
2-Chloräthenyldichlorarsin (trans) (Trans-Lewisit)	$C_2H_2Cl_3As$	−2,4
2-Chloräthenyldichlorarsin (cis) (cis-Lewisit)	$C_2H_2Cl_3As$	−44,7
Chlorazetophenon	C_8H_7ClO	58,5
Chlorbenzylidenmalondinitril (CS)	$C_{10}H_5ClN_2$	95 ... 96
Chlorkohlensäuretrichlormethylester (Diphosgen)	$C_2Cl_4O_2$	−57
Chlortrifluorid	ClF_3	−83
Chlorzyan	CClN	−6
0,0-Diäthyl-S-(N,N-diäthylaminoäthyl)-thiophosphat (Amiton)	$C_{10}H_{24}O_3NSP$	100 (Oxalat)
Dichlorformoxim (Phosgenoxim)	$CHCl_2ON$	39 ... 43
O-(N,N-Dimethylaminoalkyl)methylfluor-phosphonate		
0,0-(3,3-Dimethyl-sek.butyl)-methylfluor-phosphonat (Soman)	$C_7H_{16}FO_2P$	−70 ... −80
Diphenylaminchlorarsin (Adamsit)	$C_{12}H_9ClNAs$	195
Fluorkarbonverbindungen (vgl. Bd. 2, Tab. 15.1–15.3, S. 34, 36 u. 38)		
O-Isopropyl-äthylfluorphosphonat (Äthylsarin)	$C_5H_{12}FO_2P$	
O-Isopropyl-methylfluorphosphonat (Sarin)	$C_4H_{10}FO_2P$	−57
Kohlensäuredichlorid (Phosgen)	CCl_2O	−118

Kp °C (Torr)	ϱ g · cm^3 (°C)	p_x Torr (°C)	C_{max} mg · l^{-1} (20 °C)	n_D (°C)
4	5	6	7	8
−55 (760)				
85,5 (12)	1,0861 (20)			1,4653 (25)
155,3 (760)	1,6595 (20)	2,29 (21,5)	20	1,5588 (14)
140 (2)			$0{,}4 \cdot 10^{-3}$	
217 (760)	1,274 (20)	0,115 (20)	0,63	1,5313 (15)
174,2 (760)	1,2311 (20)		$2{,}4 \cdot 10^{-3}$	
242 (760)	1,516 (20)	0,012 (20)	0,13	
260 (760)	1,709 (15)			
61,3 (760)	2,02 (20)	120 (25)	1500	
196,6 (760)	1,8793 (25)	0,4 (25)		1,6076 (25)
169,8 (760)	1,8598 (25)	1,562 (25)		1,5898 (25)
245 (760)	1,321 (20)	0,013 (20)	0,105	1,5492 (66)
310 ··· 315 (760)				
128 (760)	1,644 (15)	10,3 (20)	120	1,4566 (22)
21,1 (760)	1,8403 (15)			
12,5 (760)	1,222 (0)	1002 (20)	3300	
134 (2)				1,5075 (20)
129 (760)			20 ... 25	
167 (760)	1,0131 (20)	0,5 (20)	3	1,4080 (20)
410 (760)	1,648 (20)	$2 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-5}$	
	1,0552 (25)	0,959 (20)	8	1,3817 (25)
151,5 (760)	1,0943 (20)	1,48 (20)	11,3	1,3830 (20)
8,2 (760)	1,42 (0)	1173 (20)	6370	

Fortsetzung

Kampfstoff	Summenformel	F °C
1	2	3
Lysergsäurediäthylamid (LSD)	$C_{20}H_{25}ON_3$	83
Methyl-bis-(2-chloräthyl)-amin	$C_5H_{11}Cl_2N$	−65 ... −60
Methyldichlorarsin	CN_3Cl_2As	−42,5
Pelargonsäuremorpholid	$C_{13}H_{25}O_2N$	
Phenyldichlorarsin	$C_6H_5Cl_2As$	−20
Phosphorwasserstoff	H_3P	−133,8
Systoxderivate (vgl. Bd. 1, Tab. 12.22, S. 450)		
Trichlornitromethan (Chlorpikrin)	CCl_3O_2N	−69,2
Tris-(2-chloräthyl)amin (Stickstoffyperit)	$C_6H_{12}Cl_3N$	−4
VX	$C_{11}H_{26}O_2NSP$	< −30
Zyanwasserstoff	CHN	−15

Alkali- und Kalziumhypochlorite

Haut
Wie bei Laugenverätzungen.

Augen
Wie bei Laugenverätzungen.

Mund, Magen
Sofort Milch verabreichen, reichlich medizinische Kohle zuführen, sonst wie bei Laugen- und Säurevergiftungen handeln.

Dichloräthan, Tetrachlormethan und ähnliche Verbindungen

Einatmung
Sofort frische Luft. Wärme und Ruhe. Sauerstoffatmung, künstliche Atmung. Heißen starken Kaffee verabreichen.

Haut
Gute Hautpflege, Einfetten.

Augen
Mindestens 10 bis 15 min die Augen mit fließendem Wasser ausspülen. Paraffinöl einträufeln.

Mund, Magen
Sofortige Magenspülung mit Wasser, reichlich medizinische Kohle verabreichen.

Kp °C (Torr)	ϱ g · cm³ (°C)	p_s Torr (°C)	C_{max} mg · l⁻¹ (20 °C)	n_D (°C)
4	5	6	7	8
71 (9)	1,130 (20)			
132,5 (760)	1,8359 (20)	10,83 (25)	74,4	1,5677 (14,5)
120 ... 130 (0,5)	0,965 (25)			1,4684 (25)
256 (760)	1,654 (20)	0,014 (15)	0,4	
−87,8 (760)				
113 (760)	1,6579 (20)	16,91 (20)	184	
233 (760)	1,2348 (20)	0,007 (20)	0,07	1,4957 (20)
<300 (760)	1,02 (20)	0,00011 (20)	0,0016	
26 (760)	0,6969 (18)	612 (20)	873	1,2675 (20)

Methanol

Auch bei einem Verdacht auf eine Vergiftung den Betreffenden in Erster Hilfe behandeln. Reichlich Flüssigkeiten geben. Alle 15 min 4 g Natriumhydrogenkarbonat mit reichlich Flüssigkeit verabreichen, das über eine Stunde lang. Die Magenspülung erfolgt unter Zusatz medizinischer Kohle. Allgemein heiße Getränke, am besten starken Kaffee verabreichen. Vergifteten gegen Abkühlung schützen.

Kohlenwasserstoffe (Benzin und dergleichen)

Einatmung
Sofort frische Luft. Starken Kaffee verabreichen. Keinen Alkohol und keine Milch zuführen.

Mund, Magen
Sofortige Magenspülungen mit Zusätzen medizinischer Kohle.

Toxizitätsangaben ausgewählter chemischer Kampfstoffe

Kampfstoff	Toxizität der Dämpfe und Aerosole bei Einatmung	
	ICt_{50}	LCt_{50}
	$mg \cdot min \cdot m^{-3}$	
1	2	3
Äthyl-bis-(2-chloräthyl)-amin	200	1500
Äthyldichlorarsin	10	4000
1,2-Bis-(2-chloräthylthio)-äthan (Sesquiyperit)	40	200
Bis-(2-chloräthyl)-thioäther (Schwefelyperit)	150-200	1500
2,2'-Bis-(2-chloräthylthio)-diäthyläther (O-Yperit)	50	
Botulinustoxin A		0,1 (0,02)
Brombenzylzyanid	80	3500
Chinuklidylbenzilat (BZ)	110 (400)	200000
2-Chlorästhenyldichlorarsin (Lewisit)	150 (300)	1300
Chlorazetophenon	80	11000
Chlorbenzylidenmalondinitril (CS)	20	61000
Chlorzyan	7000 (85)	11000
0,0-(3,3-Dimethyl-sek.butyl)-methylfluor-phosphonat (Soman)	25	50
N,N-Dimethylamino-O-äthylzyanphosphat (Tabun)	300 (100)	400
Diphenylaminchlorarsin (Adamsit)	10-20	15000
Diphenylchlorarsin	15	15000
Diphenylzyanarsin	25	10000
O-Isopropyl-methylfluorphosphonat (Sarin)	50-55	70-100
Lysergsäurediäthylamid (LSD)	30	
Methyl-bis-(2-chloräthyl)-amin	100	3000
Phenyldichlorarsin	16	1300
Phosgen (Diphosgen)	600	3200
Rizin		30
Saxitoxin		5
Staphylokokken-Enterotoxin	0,5	
Trichlornitromethan	50	20000
Tris-(2-chloräthyl)-amin (Stickstoffyperit)	200	1500
V-Kampfstoff vom Typ VX	5	35-45 (10)
Zyanwasserstoff	2000	5000

Toxizität der Dämpfe und Aerosole bei geschützten Einatmungswegen		Letale Dosis	
ICt_{50}	LCt_{50}	perkutan	oral
mg · min · m^{-3}		mg/Mensch	
4	5	6	7
9000 400 2000 500	10000	4500	50
		$7 \cdot 10^{-5}$ (parenteral)	0,07
1500		1400	
4000	7500	100 (1000)	10
	40000	1000	40
8000	12000	1700	10 14
4000			
2500	1000	15 (6)	5 70

Weitere Literaturhinweise

Bei der Überarbeitung des Lehrbuches für die zweite Auflage wurde in den meisten Teilen des Buches auf die Übernahme der Literaturhinweise der ersten Auflage verzichtet. Zu den einzelnen Abschnitten erfolgten Angaben über die grundsätzliche Literatur, um ein weiteres Studium zu bestimmten Problemen zu erleichtern. Die nachfolgend angegebene Literatur behandelt Fakten, die teilweise das gesamte Lehrbuch betreffen und zur Überarbeitung herangezogen wurden. Diese Titel enthalten meist eine Vielzahl weiterer Angaben über Primärliteratur. Sie befinden sich im Bestand der Deutschen Staatsbibliothek zu Berlin, der Militärbibliothek der DDR zu Dresden und in anderen führenden Bibliotheken der DDR.

ALEKSANDROV, V. N.: Otravljajuščie veščestva, Moskau 1969.

BROWN, F. J.: Chemical Warfare, Princetown 1968.

BÜSCHER, H.: Grün- und Gelbkreuz, Leipzig 1932.

CLARKE, R.: We all fall down. The prospect of the Biological and Chemical Warfare, London 1968.

COCKSON, J., u. J. NOTTINGHAM: A survey of chemical and biological warfare, London 1969.

Department of the Army, the Navy and the Air Force: Employment of chemical and biological agents, Washington 1966.

Department of the Army: Chemical Reference Handbook, Washington 1967.

GRAF, E., u. F. R. PREUSS (Herausgeber): Gadamers Lehrbuch der chemischen Toxikologie und Anleitung zum Ausmitteln der Gifte, Göttingen 1969.

FINK, Z., u. a.: Der Gesundheitsschutz gegen chemische Kampfstoffe, Berlin 1962.

JACOBSON, U.: Chemische Kampfstoffe, Bonn 1969.

LEWIN, L.: Gifte und Vergiftungen, Ulm 1962.

LOHS, KH.: Synthetische Gifte, Berlin 1974.

LOHS, KH., u. P. FRANZ: Erkennung und Nachweis chemischer Kampfstoffe, Berlin 1964.

MATOUŠEK, J., u. I. TOMEČEK: Analýza bojových otravných látek, Prag 1961.

MATOUŠEK, J., u. I. TOMEČEK: Analyse synthetischer Gifte, Berlin 1965.

MELNIKOV, N. N.: Chemie der Pestizide, Moskau 1968.

MLEINEK, F., u. V. Ledvinka: Das Gelände und die Massenvernichtungsmittel, Berlin 1961.

MOESCHLIN, J.: Klinik und Therapie der Vergiftungen, Stuttgart 1964.

MUNTSCH, O.: Leitfaden der Pathologie und Therapie der Kampfstofferkrankungen, Leipzig 1941.

NEGHERBON, W. O.: Handbook of toxicology, Bd. I–IV, Philadelphia–London 1959.

OTTO, K., M. SCHINDLER u. W. TREBESIUS: Chemische Waffen, Mittel und Methoden des chemischen Schutzes, Berlin 1973.

Parragh, S., u.a.: A vegyi es biologiai fegyver, Budapest 1964.
Polski Instytut Spraw Miedzynarodowych: Broń CB, stopień zagrożenia–problem zakazu, Warschau 1971.
Sax, N. J.: Handbook of dangerous materials, New York 1963.
Sartori, M. F.: Die Chemie der Kampfstoffe, Braunschweig 1940.
SIPRI (Stockholm International Peace Research Institute): The Problem of Chemical and Biological Warfare.
Bd. I The Rise of CB Weapons, Stockholm 1971.
Bd. II CB Weapons Today, Stockholm 1973.
Bd. III CBW and International Law, Stockholm 1973.
Bd. IV CB Disarmament Negotiations 1920-1970, Stockholm 1971.
Bd. V The Prevention of CBW, Stockholm 1971.
Bd. VI Technical Aspects of Early Warning and Verification, Stockholm 1975.
SIPRI: Chemical Disarmament; Some Problems of Verification, Stockholm–New York 1973.
SIPRI: The Effects of Developments in the Biological and Chemical Science on CW Disarmament Negotiations, Stockholm 1974.
Swedish Research Institute of National Defence: BC-Warfare Agents: FOA orienterar om., Stockholm 1969.
Stade, K.: Pharmakologie und Klinik synthetischer Gifte, Berlin 1964.
Stepanow, A. A., u. B. Popow: Die chemische Waffe und die Grundlagen der chemischen Abwehr, Moskau 1962.
Stolmann, A.: Progress in Chemical Toxicology, Bd. I u. II, New York 1963/1965.
Sunstrical: Handbook of analytical Toxicology, Cleveland 1969.
Weyler, R.: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekampfungsmittel, Berlin 1970.
United Nations; Department of Political and Secretary Council Affairs UN: Chemical and Bacteriological (biological) Weapons and the Effects of their possible use. Reports of the secretary-general, New York 1969.
SIPRI: Delayed Toxic Effects of Chemical Warfare Agents, Stockholm 1975.
World Health Organization (WHO): Health Aspects of Chemical and Biological Weapons. Report of WHO group of consultants, Genf 1970.

Sachwörterverzeichnis

Abbrandmittel 55, 75
Absorptionsgewebe 228
Absorptionsspektroskopie 454
Abspaltung
- von Chlor aus Chlorpikrin 377
- von Chlor mit Natriumsulfid 373
- von Fluor aus Fluorkarbonverbindungen 379
- von Fluor aus fluorphosphororganischen Verbindungen 284
- von Zyanid 373
Abwaschmittel 209
AChE 414
Adamsit
- Farbreaktion mit Schwefelsäure 344
- kolorimetrische Bestimmung 349
- Nachweis als Diphenylamin 345
- Nachweis mit Salpetersäure und Natronlauge 344
- Nachweis mit Silbernitrat und Eisessig 345
Additionsreaktionen 105
Adsorbat 216, 220
Adsorbens 216, 220
Adsorption 211, 216
- chemische 217
- physikalische 217, 219
Adsorptionsgewebe 228
Adsorptionsisotherme 217
Adsorptionsmittel 92, 219
Akonitin **18**, 20, 51
Aktivchlor 177
aktivchlorhaltige Äthanolamin-Glykol-Gemische 154
aktivchlorhaltige Verbindungen 125
Aktivierungsenergie 111, 116
Aktivkohle 219, 220, 224, 231f.
Aktivkohleschicht 233
Alkalialkoholate 124, **135**
Alkalialkoholatlösungen 149
Alkalihydroxide 131
Alkalihypochlorite 169
Alkalikarbonate 133
Alkalimetalle 137
Alkalizyanide 46
Alkaloide 15, 383, 472
- dünnschichtchromatografische Trennung und Identifizierung 472f.
- Farbreaktionen 385ff.
- Gruppenfällungsreaktionen 388ff.
- Gruppentrennung 383f.
- Schmelzpunkte 384
- spezielle Nachweise 390f.
Alkanole 150
Alkohol 138, 142f., 204
Alkoholat-Amin-Gemische 148, **150**
Alkoholate 125
Alkoholationen 124, 130, 136, 149
Alkoholatlösungen 137
Alkoxidionen 136
Alkoxyalkanole 150
Alkoxyalkohole 135
Alkylbenzolsulfonate 207, 209, 213
Alkylsulfate 209
Alkylsulfonate 174
Amanitin 22
α-Amanitin 22
β-Amanitin 22
γ-Amanitin 22
ε-Amanitin 22
Amatoxine **21**

Amidionen 130
Amin-Alkoholat-Gemische 150
Amine 124, 144, **148**, 198
Aminkomplexe 154
Aminoalkoholate 136
Aminoalkohole 124f., 135, 143f., 148, 150f., 198, **201**
2-Aminoäthanol 138
4-Amino-3,5,6-trichlorpikolinsäure 66
Amiton 50, 413
Ammoniak 133, 144, **145**, 216
Ammoniak-Wasserdampf-Gemisch 216
Ammoniumhydrogenkarbonat **146**
Ammoniumkarbonat 146
Ammoniumperoxodisulfat 190
Analysenverfahren 256
Analyse, qualitative 257
Analyse von Kampfstoffgemischen 552
Analyse von verdickten Kampfstoffen 552
analytische Methoden 256
analytische Verfahren 258
anionaktive Substanzen 210
Anionenaustauscher 231
Anionen, toxische 394, 398
Anisatin 20
anorganische Giftstoffe 394
Anreicherung
- von chlorierten Phenoxyessigsäuren aus Wasserproben 392, 478
- von Kampfstoffdämpfen durch Adsorption 535
- von Kampfstoffen mit Aktivkohle 544
- von VX aus Wasserproben 543
Antimonverbindungen 46
Antisetzmittel 173
argentometrische Bestimmung 377
Arsenate 50
Aroxykarbonsäurederivate 63
arsenhaltige Kampfstoffe **339**, 340, 345f.
Arsenite 50
Arsenverbindungen 46
Arsenwasserstoff 220, 232
Arylamine 144
Atelopidtoxin 25, **26**
Atemschutzfilter 216, 219, 224
Äthanol **201**, 203, 205
Äthanolamine 126
Äthylendiamin 136, 150
Äthylendiaminlösungen 149
Äthylenglykol 126, 154
Atrazin 69
Atropin **17**, 18
Ätzkali 131
Ätznatron 131
Aufschluß
- durch Schmelzen mit Alkalimetall 268
- nach Kjeldahl 279
- organischer Fluorverbindungen 282
- von Arsenkampfstoffen 345f.
- von phosphor- und arsenorganischen Verbindungen 272
- vor der quantitativen Elementaranalyse 277ff.
automatische Geräte 507
Azetylcholinesterase (AChE) 406
- aktives Zentrum 407
- Aktivitätsbestimmung 414f.
- Alterung gehemmter AChE 410
- Hemmung durch phosphororganische Verbindungen 404ff., 412
- Phosphorylierung durch Sarin 409

Bariumverbindungen 45
Basen 128, 140
Basizität 127ff., 136, 144
Batrachotoxin 25, **26**
Batrachotoxinin A 26
Bekleidungsentgiftung 146, 204, 214
Bekleidungsextraktion 204
Benzin 200
Berliner-Blau-Reaktion 350
Berylliumverbindungen 44
Bestimmung
- des Brechungsindex 452
- der Cholinesteraseaktivität 414, 420
- der Cholinesteraseaktivität im Serum mit der Warburg-Apparatur 420
- der Cholinesteraseaktivität nach der elektrometrischen „pH-Methode 420
- des Dampfdrucks 450
- der Dichte 567
- der Hemmwirkung 411

- von LD- und LC-Werten 439
- des Schmelzpunktes 384, 448, 567
- der Schüttmasse 567
- des Siedepunktes 449
- des spezifischen Gewichts 445
- des unlöslichen Rückstandes fester Entgiftungsstoffe 568
- des Wassergehalts 568
- des Wassergehalts von Entgiftungsstoffen und Entgiftungslösungen 569
- von Arsen 258
- von Brom 285
- von Bromzyan 359
- von Chlor 285
- von Chlorzyan 359
- von Fluor 282
- von Jod 285
- von Kohlenstoff 276
- von Phosphor 279
- von Schwefel 280
- von Stickstoff 281
- von Wasserstoff 276

biochemische Methoden 403
Bis-(2-fluoräthyl)-schwefelsäureester 38
Blattherbizid 74
Blausäure 50, 220f., 227
Bleichlaugen 169
Bleichpulver 163
Bleisalze 42
Bleiverbindungen 45
«Blue» 69, 73, 75
Bodenproben 531, 543
Bodensterilisationsmittel 55, 74
Boraxperhydrat 189
Botulinustoxin 223
Botulinustoxin A 50
Brandgefährlichkeit 199
Bromacil **68**, 73
Brombenzylzyanid
- Farbreaktion mit o-Dinitrobenzol 373f.
- Farbreaktion mit Natriumpikrat 374
- Farbreaktion mit Schwefelsäure 374
- maßanalytische Bestimmung 375
- Nachweis des Zyanids 373
- Nachweis mit Neßler-Reagens 374

5-Brom-3-sek. butyl-6-methyluracil **68**
Bruzin **16**
Bufotoxin **25**

Camp Detrick 55
C-Alkaloid 19
C-Alkaloid E 19
ChE 414
Chelatkomplexe 144
Chemosorbentien 218
Chemosorption 218
Chemosorptionsgewebe 228
Chemosorptionsmittel 92
Chinuklidylbenzilat
- Dünnschichtchromatografie 470f.
- Fällung mit Dragendorff-Reagens 367
- Farbreaktionen 367
- kolorimetrische Bestimmung 367f.

Chlor 158, 161, **162**
Chloramine 120, 123, **176**, 226, 229
Chloramin B 177
Chloramin T 154, 178
2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin 69
Chlorazetophenon 371ff.
- Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 371
- kolorimetrische Bestimmung 372f.
- maßanalytische Bestimmung 373
- Nachweis als Dinitrobenzoesäure 372
- Nachweis mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin 372

2-Chlorbenzylidenmalondinitril 369
- Dünnschichtchromatografie 470
- Farbreaktion mit Chinonen 370
- Gaschromatografie 477
- kolorimetrische Bestimmung 371
- Nachweis mit Benzfurazonoxid 370
- Nachweis mit m-Dinitrobenzol 369

2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin 69
Chlordioxid **176**
Chlorharnstoffe 299
chlorierte Phenoxyessigsäure 392
Chlorierung 161
Chlorisozyanurverbindungen 183
Chlorite 158, **175**
Chlorkalk **163**, 172

Chlorkalkaufschlämmung 173
Chlorkalk DS **166**
Chlorkalk DTS-GK **166**
Chlorkation 161f., 177, 185
Chlorkohlensäure-2-fluoräthylester 38
Chlormonoxid 159, 162
Chloroform 202
Chloroxide 186
2-Chlorphenoxyessigsäure 63
Chlorpikrin 220f., 232, 375
- argentometrische Bestimmung 375f.
- Farbreaktion mit Dimethylanilin 377
- kolorimetrische Bestimmung 378
- Nachweis mit Griess-Reagens 375f.
- Nachweis nach Umwandlung in Bromzyan 376f.
- Nachweispapiere 483
- Reaktion mit Thiophenol 377
Chlorradikal 186
Chlorsäure 159
Chlorsulfonsäure-2-fluoräthylester 38
Chlorzyan 220f.
Cholinesterasen 404
Chromatografie 461
CIPC 67
C-Kalebassin 19
C-Kurarin 19
CMU 67
Crotactin 24
Crotoxin **24**
CS 369, 440
C-Toxinferin-I 20

2,4-D **61**, 63f., 67, 73, 75, 392
DANC **182**
Desorption 217
Desoxo-α-amanitin 22
Detector Kit ABC-M18A1 505
Detergentien 206
DFP 315
Dialkylnaphthalinsulfonate 209
Diamine 126
Diäthylentriamin 150
Diazetylmonoximanionen 127
Dichloramin 180, 201
Dichloramin B **179**
Dichloramin-Dichloräthanlösung 180
Dichloramin T 154, **179**
Dichloräthan **200**, 204
2,6-Dichlorbenznitril 70
1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin 182
Dichlorisozyanursäure **184**
2,4-Dichlorphenoxyäthansäure 61
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure 55, **61**, 392
3,4-Dichlorphenoxyessigsäure 63
2,4-Dichlor-6-phenoxyessigsäure 63
1,3-Dichlor-1,2,4-triazol 184
Dieselkraftstoff 200, 203
2,4-Difluor-5-phenoxyessigsäure 63
Dihydroxyphenolationen 129
3,5-Dijodid-4-zyanphenol 65
β,β-Dimethylakrylsäurecholinester 27
Dimethylaminoäthanol 202
Dimethylarsinsäure **70**, 73, 75
3,5-Dimethyl-4-dimethylamino-phenylmethylkarbamat 40
4,6-Dinitro-2-methylphenol **65**
4,6-Dinitro-o-kresol **65**
2,4-Dinitrophenol **65**
Dinitrophenole 66
4,6-Dinitro-2-sek. butylphenol 65
Dioxin 64
DNBP 65
DNC **65**
DNOC 65
DNP 65
Dosis
- mittlere letale 439
- mittlere effektive 439
Draeger-Gasspürgerät 504
DS-2-Lösung 151
DT-1 178
DT-6 181
DT-T1 178
Dünnschichtchromatografie 461, **465**
2,4-D-Wirkstoff 55

Elektronegativität 101
elektrophile Reagenzien 106
elektrovalente Bindung 100
Elementaranalyse **267**

- qualitative 267, **268**
- quantitative 276
Eliminierungen 111
Eliminierungsreaktionen 105
Entaktivierungsflüssigkeiten 211
Enthlätterungsmittel 79
Entgiften von Oberflächen durch Lösen 203
Entgiftung **87**, 88, **92**
- chemische 89, **97**, 197
- der Luft 219, **224**
- durch Adsorption 216
- durch Basen **126**
- durch Lösen **197**
- durch Oxydation und Chlorierung **156**
- durch Waschen **204**
- kombinierte 90
- mit nichtwäßrigen Entgiftungsflüssigkeiten **123**
- natürliche 88, 91, 239
- physikalische 89, **197**
- teilweise 88
- vollständige 89
- von kleinen Oberflächen 226
- von Technik 211
- von Wasser 219, 230
Entgiftungsart 89
Entgiftungsflüssigkeit DMA 151
Entgiftungsflüssigkeiten 92, 98, 112
- alkalische 122
- nichtwäßrige 123, 126, 130
- universellwirkende 118, 130, 148, 150
- wäßrige 126
Entgiftungsgrad 92
Entgiftungsmittel **92**
- nichtstrukturmäßige 98
- örtliche 98
- sauerstoffabspaltende **186**
- strukturmäßige 98
- Untersuchung von - 565
Entgiftungspuder 216, 226
Entgiftungsreaktionen **99**, **107**, 111
- elektronentheoretische Grundlagen 99ff.
- Reaktionskinetik 107ff.
Entgiftungsstoffe 92, 97f.
- basische 126
Entgiftungsverfahren 89
Enzym 405
Enzymelektroden 435
Erabutoxin 28
Erfassungsgrenze 258, 260
Erntevernichtungsmittel 79
Esterasen 404
Extraktion 541ff., 547, 560
- Lösungsmittel zur - von Kampfstoffen 541
- mit Luft 542, 561
- von adsorbierten Kampfstoffen 536
- von Alkaloiden aus Lebensmitteln 544
- von Kampfstoffen aus Wasser 547

Fällung
- mit Kaliumwismutjodid 334
- mit Phosphorwolframsäure 334
Fällungsreaktionen
- der Alkaloide 388ff.
- toxischer Kationen 395
- von arsenhaltigen Kampfstoffen 341f.
- von BZ mit Dragendorff-Reagens 367
- von Phosgen 359f.
- von Schwefelyperit 328f.
- von Stickstoffyperit 334f.
Farbreaktionen
- allgemeine 385
- von Adamsit 344
- von Alkaloiden 385ff.
- von Blausäure 350ff.
- Brombenzylzyanid 373f.
- von Chinuklidylbenzilat 367
- von Chlorazetophenon 371f.
- 2-Chlorbenzylidenmalondinitril 369f.
- von Fluorid 271
- von Indolderivaten 364f.
- von Kampfstoffen mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin 336f.
- von α-Lewisit 343
- von Phosgen 360
- von phosphororganischen Kampfstoffen 306ff.
- von phosphororganischen Kampfstoffen mit Hydroxamsäuren 311f., 321
- von phosphororganischen Kampfstoffen mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin 310, 320, 336

Farbreaktionen
- von phosphororganischen Kampfstoffen mit Oximen 302f., 314
- von Phosphorylthiocholinverbindungen 270
- von Schwefelsäure mit Kampfstoffen 344, 367, 374, 385ff., 470
- von Schwefelyperit 270, 323
- von Thiolschwefel 312
Feinwaschmittel 209
Feldanalyse 465
Feldanalytik 258
Feldlaboratorien
- fahrbare 528
- tragbare 526
Fettalkoholsulfonate 209
Feuergefährlichkeit 126
Filter 224
Filteranlagen 224
Fluor 158
ω-Fluoralkanole 35, **37**
Fluoräthanol 37, 50
2-Fluoräthanol 32, 38
Fluoracetamid 36
Fluoracetat
- Dünnschichtchromatografie 471
- Farbreaktion mit Schwefelsäure und Chromotropsäure 382
- Nachweis des Fluors 379
- Nachweis durch Bildung von Thioindigo 381
- photometrische Bestimmung 382
Fluoressigsäure 32, 34
Fluoressigsäureäthylester 227
Fluoressigsäure-2-fluoräthylester 35, **37**, 39
Fluoressigsäuremethylester 32, **35**
Fluoride 46, 50
fluorimetrische Nachweis- und Bestimmungsmethoden 357
ω-Fluorkarbonsäurealkylester **35**
ω-Fluorkarbonsäuren 34
Fluorkarbonverbindungen **31**, 33, 379
ω-Fluor-N-methylacetamid 37
ω-Fluorölsäure 35
fluororganische Verbindungen 227
ω-Fluorpalmitinsäure 35
ω-Fluorpentakarbonsäure-2-fluoräthylester 37
Fluorzitronensäure 33
Folgereaktionen 110
Fragmentierungsreaktionen 105
Froschtoxine 25
Futtermittelproben 534

Gaschromatografie 461, 477
Gasspürer 483
Gefahrengrad 49f.
Gefechtskampfstoffe 9, 31, 42
Gelfiltration 461
Geräte
- automatische 507
- zur Probenentnahme 540
Geschwindigkeitsgesetz 107, 109
Geschwindigkeitskonstanten 103
Gifte
- pflanzlichen Ursprungs **15**
- tierischen Ursprungs **23**
Giftstoffe
- anorganische **42**, 394
- natürliche **15**
- synthetische **31**
- von Meerestieren **26**
grenzflächenaktive Stoffe 206
Grenzflächenspannung 121, 205, 213
Grenzkonzentration 259
Grobwaschmittel 209
Großraumfilter 216

halogenierte aliphatische tertiäre Amine 334
halogenierte Ketone 369
halogenierte Oxime 227
halogenierte Thioäther 000
Hauptvalenzbindungen 99
Hautentgiftungsmittel 92, 189
Hautentgiftungssalbe 155
Hautschutzsalben 183, 230
Hemmung der Cholinesterase 404
Herbizide
- Dünnschichtchromatografie 471f.
- Gaschromatografie 477f.
Heteroauxin 56
Heterolyse 105

Hexachloramin 181
Hexachlormelamin 181, 201
Hexamethylentetramin 147
Hexylenglykol 126, 150ff., 154
High Test Hypochlorit 166
HTE 154
HTH 166
Hydantoine, chlorierte **182**
Hydrolasen 404
Hydrolyse von Sarin 114
Hydroxamationen 129
Hydroxamsäure 147
Hydroxidionen 127, 136, 141, 149
Hydroxylamin 147
hypochlorige Säure 106, 118, 140, 158ff., 160, 162, 169f.
Hypochlorit, 2-basisches 173
Hypochlorite 117, 120, 141, 158, **159**, 161, 170, 226
Hypochloritionen 106, 115, 115f., 127, 139, 159, 166, 170f., 178
Hypochloritlösung 160
(±)-Hyoszyamin 17
HYVAR-X 68
HYVAR-X-WS 68

Identifizierung 445
– von Entgiftungsmitteln 572
Imidazolyl-4-propansäurecholinester 27
Imprägnierungen 228f.
Imprägnierung von Bekleidung 183f.
Imprägnierung von Textilien 219
Indikatorröhrchen 222, 306, 495ff.
– Blausäure 351, 503ff.
– Chlorpikrin 503
– Chlorzyan 505f.
– Lewisit 342, 504f.
– Phosgen 360, 503ff.
– Sarin 505f.
– Schwefelyperit 327, 503ff.
– Soman 505f.
– Stickstoffyperit 503ff.
Indolderivate 364
β-[Indol-(3)]-essigsäure 56
Induktionseffekt 103f.
Industriereiniger 209
Infrarot-Laser-Atmosphären-Überwachungssystem 518
Inhibitor 405
Inhibitorkonzentration 411
Insektengifte 23
Ionenaustauschchromatografie 461
Ionenaustauscher 231, 233
IR-Spektroskopie 456
Isozyanurchlorid 183

jodometrische Bestimmung
– von arsenhaltigen Kampfstoffen 348
– von Diphenylchlorarsin 349
– von Phosgen 361

Kadmiumverbindungen 45
Kakodylsäure 69, **70**, 73, 393
Kalebassenkurare 19
Kaliumfluoracetat 31
Kaliumhydroxid 131
Kaliumkarbonat **1234**
Kaliumperoxodisulfat 190
Kaliumsulfid 142
Kalkstickstoff **69**
Kalziumarsenit 70
Kalziumhypochlorit 154, 161, **163**, **165**, 172, 175
– 2/3-basisches 164
– 2-basisches 164
– 4-basisches 164
– neutrales 164
Kalziumhypochloritdihydrat 164
Kalziumhypochloritlösung 119, 154, 168, 174
Kalziumzyanamid 69
Kampfstoffanalyse, feldmäßige 257, 261
Kampfstoffanalytik 247, **251**, 261
– feldmäßige 251
Kampfstoffanzeiger
– GSP 1 M 551, 523
– GSP 11 523
– PPChR 506
– WPChR 504, 506
Kantharidin **23**
Karbamate 51, 67
Karbamidmonoperhydrat 189

Katalysatoren 114ff., 141
Katalysator, nukleophiler 115
Katalyse, elektrophile 115
katalytische Reaktionen 116
kationaktive Substanzen 210
Kationenaustauscher 231
Kationen, toxische 394, **395**
Kieselgel, 220f.
Kochwaschmittel 209
Kohlenmonoxid 220, 378, 440
Kohlenwasserstoffe 198
– chlorierte 204
– halogenierte 198, 200, 203
Kokoigift 26
Kolchizin 50
kolorimetrische Bestimmung
– als Zyanhalogenid 378
– mit Chloranil 371
– mit Hydroxamsäure 321
– mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin 336, 362
– mit 8-Oxychinolin 335
– mit Pyridin 372
– nach Umwandlung in Chlorzyan 357
– von Adamsit (Diphenylaminchlorarsin) 349
– von 1,2-bis-(2-Chloräthylthio)-äthan in Gemischen mit Bis-(2-chloräthyl)-thioäther 331
kolorimetrische Schnellbestimmung mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin 320
Kontrolle der Entgiftung 558
Konzentration
– letale 439
– mittlere letale 439
kovalente Bindung 100
Krotilin 43
Kupfer-Amin-Komplexe 154
Kupferchelate 141
Kupferchelatkomplexe 156
Kupfer(II)-Verbindungen 44
Kurarin **19**

Laboratorien 251, 253
langwirkende Kampfstoffe 87
Lebensmittelproben 534, 544, 557
Lewisit
– Derivate 342f.
– Fällungsreaktion 341f.
– Indikatorröhrchen 342, 504
– Nachweis mit Ilosvay-Reagens 343
– Nachweisstift 488
– Reaktion mit Osmiumtetroxid 342
– Reaktion mit Zinn(II)-chlorid 342
Lithium 152
Lithiumalkoholat 151
Lithiumchlorid 44
Lithiumhydroxid 152
LOPAIR 517
Lösungen 197
Lösungsmittel 92, 125, 130, 150
– brennbare 199
– organische 123
– polare 198
– stark polare 198
– unpolare 198
Lösungsmittelgemische 124
Lösungsmittelgruppen 198
LSD 51
– Dünnschichtchromatografie 366f., 471
– Farbreaktion nach van Urk/Smith 364f.
– fluorimetrische Bestimmung 366f.
– Gaschromatografie 477
– Keller-Reaktion 364
– Nachweis durch UV-Licht 365
– photometrische Bestimmung 366
Luftfilteranlagen 219
Luftproben 535
Luftüberwachungsanlage 513

Maculotoxin **26**
Massenvernichtungsmittel, Schutz vor 10
maßanalytische Bestimmung
– von fluorphosphororganischen Verbindungen 318
– mit Bromid-Bromat-Lösung 329
Maxochlor 166
Mersolat 174
Mesomerieeffekt 104f.,
Methanol 133, 168, **201**, 203, 205
Methanolzusatz 172
Methansulfonsäuredichloramid 184
Methoden, biochemische 403
2-Methoxyäthanol 138
Methylatlösungen 137

Methyläthoxyphosphorylcholin 413
3-Methylbuten-(2)-säurecholinester 27
2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure 62
Methylfluoracetat 35
Methylfluorphosphorylcholin 413
2-Methyl-2-(methylthio)-O-(methylkarbamoyl)-propionaldoxim 40
2-Methyl-5-(trimethylammonium)-phenylmethylkarbamat 41
MFA 35, 39, 50
Mikroelementaranalyse 275
Molekularität 111
Molekularsiebe 219, 461
Monoamine 143
Monoäthanolamin 133, 145, 151f., 154f., 202, 204
Monochloramin B 177
Monochloramin T 178
Montmorillonit 222, 227, 231
Monuron **67**, 73
Monurontrichloracetat 67
Murexin **27**
Muskarin **22**

Nachweis
- als Rhodanin 380
- der Äthylengruppe 293
- der N-Äthylgruppe 290
- der O-Äthylgruppe 290
- der O-Dimethylbutylgruppe 291
- der O-Isopropylgruppe 290
- der Kampfstoffe 257
- der N-Methylgruppe 289
- der O-Methylgruppe 289
- der Phenylgruppe 291
- der Beschleunigung der Benzoinkondensation 352
- durch Bildung mit Diphenylkarbazid 361
- durch Bildung von Thioindigo 381
- durch Bildung von Zyanhalogenid 354
- funktioneller Gruppen 289, 293
- mit Anilinwasser 359
- mit Benzfurazonoxid 370
- mit Dinitribenzol 369
- mit konzentrierter Schwefelsäure und Chromotropsäure 382
- mit Kupferazetat/Benzidinazetat 350
- mit Natriumpikrat 351
- mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin 372
- mit Quecksilber(I)-nitrat 341
- mit Schwefelwasserstoff 341
- mit unterphosphoriger Säure 341
- von Adamsit (Diphenylaminchlorarsin) 344
- von Akonitin 390
- von Antimon 398
- von Arsen 272
- von Arsenit und Arsenat 399
- von Atropin 390
- von Barium 395
- von Beryllium 396
- von Blei 396
- von Diphenylzyanarsin 344
- von Fluor 271, 379
- von Fluorid 398
- von Halogenen 268
- von Isosystox 316
- von Kadmium 398
- von Karbonsäureestern 292
- von Kohlenstoff 268
- von Kolchizin 390
- von Lewisit 343
- von Nikotin 391
- von Nitrit 399
- von Paraoxon 315
- von Phosphor 272
- von Pikrotoxin 391
- von Quecksilber 397
- von Schwefel 268
- von Selenit 399
- von Stickstoff 268
- von Strychnin 391
- von Thallium 397
- von tertiären Aminen 292
- von VX 312
- von Wasserstoff 268
Nachweisgrenze 258
Nachweispapiere 489ff.
Nachweissätze **526**
Nachweisstifte 487
Nachweisverfahren für Phosgen 359ff.
α-Naphthylessigsäure 70
Naßwaschverfahren 211, 214f.

Natriumarsenit 70
Natriumäthylat 135
Natriumboratperhydrat 189
Natriumchlorit **175**
Natriumfluoracetat 31, 34, 50, 231
Natriumhydroxid 131
Natriumhypochlorit 119, **168**, 179
Natriumhypochloritlauge **169**
Natriumhypochloritlösung 170, 173f.
Natriumkarbonat **133**
Natriumkarbonatperhydrat 189
Natriummethylat 135
Natriumphosphatperhydrat 189
Natriumsalz des Benzolsulfonsäurechloramids 177
Natriumsalz des p-Toluolsulfonsäurechloramids 178
Natriumsulfid 141
Natriumthiosulfat 142
N-Chlorglykolurile **182**
Nebenvalenzbindungen 99
Nereistoxin **28**
Nervengasanzeiger **526**
Neurotoxin **24**
Neutralwaschmittel 209
NFA 34
Nickelverbindungen 46
Nikotin **15**, 50
Nitrierung zu Dinitrobenzoesäure 372
Nitrite 46, 50
N-Methyl-N-n-propyl-N'-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff 67
3-N-Methyl-pyrrolidyl-(2')-pyridin 15
N,N-Dichlorbenzolsulfamid 179
N,N'-Dichlor-bis(2,4,6-trichlorphenyl)-harnstoff 229
N,N-Dichlor-p-toluolsulfamid 179
5,N,N-Dimethylkarbamoyl-1-methylchinolinium-Bromid 41
3-(N,N-Dimethyl-methylenimino)-methylkarbamat 40
N,N-Dimethyl-N'-(4-chlorphenyl)-harnstoff **67**
2-(N-Trichlormethylthio-N-mehtylamino)-4-N-Alkylamino-6-chlor-1,3,5-triazine 69
nukleophile Reagenzien 106
nukleophile Substitutionen 111
Nukleophilie 127ff.
N-Yperite 117, 205 (s. auch Stickstoffyperit)

O-Alkyl-methylfluorphosphonate 103, 105
O-Äthyl-S-(N,N-dimethylaminoäthyl)-methylthiolphosphonat 50
oberflächenaktive Stoffe 121
Oberflächenenergie 212
Oberflächenspannung 205, 210f., 213
Oberflächenspannungen von Lösungsmitteln und chemischen Kampfstoffen 205
O-Isopropyl-3-chlorphenylkarbamat 67
O-Methyl-s-amanitin 22
«Orange» 62, **73**, 74
organische Phosphorverbindungen 457ff.
Oxime 147
Oxydation 161
Oxydations-Reduktions-Potentiale 157
Ozon 158, 186, **187**
Ozonid-Ion 187

Palytoxin 28
Papierchromatografie 461, **462**, 463
Parathion 440
Perborat 189, 213
Perchlormethylthioaminotriazine 69
Perchloron **166**
Perhydrol 188
Perhydroxidion 187
Permanganate 158
Permutite 222
Peroxide 158, 189
– organische 229
Peroxodischwefelsäure 189
Peroxodisulfat 159, 189
Petermännchenfisch-Toxin **28**
Pflanzenproben 543
pflanzenschädigende Kampfstoffe 55, 79
Pflanzenwachstumsregulatoren 55
Phalloidin 22
Phalloin 22
Phallotoxine **21**
Phenolate **138**, 226
Phenolationen 129, 140
Phenoxykarbonsäuren **61**

Phenylalkyläther 64
Phenylharnstoffverbindungen 67
Phosgen 38, 201f., 220f.
- Fällung mit Anilin 359f.
- Farbreaktion 360
- Gaschromatografie 477
- Indikatorröhrchen 504ff.
- jodometrische Bestimmung 361f.
- kolorimetrische Bestimmung 362
- kolorimetrische Bestimmung des Diphosgens 363
- Nachweispapiere 490f.
- Nachweisstift 488
- Tüpfelreaktion 361
phosphorganische Kampfstoffe 253, 316, 409, 466
- Absorption 303, 538
- Adsorption 536f.
- automatische Anzeiger 508ff.
- Detektor zum Nachweis in Luft 433f., 514f., 522
- Detektor zum Nachweis in Wasser 433f.
- Dünnschichtchromatografie 466ff., 547f.
- Indikatorröhrchen 505ff.
- IR-Absorptionsbanden 459f., 517
- Nachweispapiere 495
- Nachweissatz 526f.
- Nachweisstifte 488f.
Schönemann-Reaktion 299
Unterscheidung 314f., 544
phosphororganische Verbindungen 51, **299**, 463, 474
Phosphororganyle 9, 114f.
photometrische Bestimmung
- der Cholinesteraseaktivität 422
- der Cholinesteraseinhibitoren **423**
- der V-Stoffe 322
- mit Indophenylazetat als Substrat 431
- mit Jodoplatinat 329
phytoaktive Substanzen 79
phytoaktive Verbindungen **61**
Phytogifte 55f., 391ff.
phytotoxische Verbindungen 391
Picloram 66, 73f., 394
Pikrotoxin **20**
Pikrotoxinin 20
Pilztoxine **21**
Pluronics 208
Polarisierbarkeit 127
polarografische Bestimmung
- der Cholinesteraseaktivität 418
- der Kampfstoffe 479f.
polarografische Methoden **479**
Polyamine 143f.
potentielle Kampfstoffe 41
potentielle Sabotagegifte 46
ppb 259
ppm 259
Probe 254
Probenahme **530**, 530ff., 565
- Geräte 540
- von Bodenproben 531f.
- von Entgiftungsmitteln 565f.
- von Lebens- und Futtermittelproben 534f.
- von Luftproben 535ff.
- von militärischer Technik, Bekleidung und Ausrüstung 533f.
- von Wasserproben 532f.
Probenvorbereitung 541
Propylendiamin 150
Protokollführung 254
Psychotomimetikum 18
psychotoxische Kampfstoffe 226, 364
psychotoxische Verbindungen 9
«Purple» 62, 73f.

qualitative Nachweisverfahren
- für Zyanhalogenide 354
- für Zyanwasserstoff und Zyanide 350
quantitative Bestimmung
- der phosphororganischen Kampfstoffe 316
- der Zyanhalogenide 359
- des Zyanwasserstoffs und der Zyanide 356
Quecksilber(II)-salze 42
Quecksilber(I)-Verbindungen 45

Raman-Lidar-Gerät 519
Ratsbane 35
Reagenzien
- elektrophile 157
- nukleophile 117, 124

Reaktion
- mit alkalischer Thymolphthaleinlösung 324
- mit Chinonen 370
- mit Dinitrobenzol 371
- mit Goldchlorid 327
- mit Grignard-Reagens 326
- mit Hydroxamsäuren 311
- mit Natriumphenolat 373
- mit Natriumsulfid 374
- mit o-Dinitrobenzol 373
- mit Oximen 308
- mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylanilin 360
- mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin 310
- mit Pyridin 355
- mit Thioharnstoff 373
- mit Thioharnstoff und Nickelsalz 323
- zu Bromzyan 376
Reaktionsgeschwindigkeit 107, 112
Reaktionsordnung 107, 109
Redoxreaktionen 157
Reduktion
- von Palladiumchlorid 378
- zu Arsenwasserstoff 340, 345
- zu Nitrit 375
Reinigungsmittel 209
R_f-Werte 465
RH-195 182

Sabotagegifte 9, **10**, 31, 42, 49
- Anwendung von 49
Sarin 50, 127ff., 140, 145, 149ff., 153f., 156, 173ff., 178f., 181f., 185, 188, 205, 213, 216, 220, 227ff., 230, 232f., 242, 315, 410, 412, 440
- Bestimmung durch Schönemann-Reaktion 316ff.
- Chemolumineszenzreaktion 304
- Dünnschichtchromatografie 466ff.
- enzymatische Bestimmung 425ff.
- Farbreaktion mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin 310
- Hemmung von Cholinesterasen 410, 412, 423
- Indikatorröhrchen 506
- IR-Spektrum 460
- kolorimetrische Bestimmung mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin 320
- maßanalytische Bestimmung (hydrolytische Methode) 318f.
- maßanalytische Bestimmung (Peroxidmethode) 319f.
- Nachweis der O-Isopropylgruppe 290
- Nachweis des Fluors 272
- Nachweis des Phosphors 274
- Nachweis mit Diisonitrosoaceton 309f.
- Nachweis durch Schönemann-Reaktion 306ff.
- Nachweisstift 488f.
- Papierchromatografie 464
- Phosphorylierung der AChE 409
- Phosphorylierungsprodukte mit N-Hydroxyaryldarbamaten 311
- Reaktion mit Hydroxamsäuren 311
- Säulenchromatografie 462
- Spürpulver 486f.
Sarinhydrolyse 106
Sauerstoff, aktiver 186
Sauerstoffsäuren des Chlors 158
Sauerstoffübertragung 162
Säulenchromatografie 461
Saxitoxin 26
Seeschlangentoxine **28**
Selbstentgiftung 88, 91, 239
Selenite 50
Seneziolylcholin 27
Seßhaftigkeit 240
Silikagel 219f., 229
Simazin 68
Skorpiontoxine **25**
Soda 133
Sofortmaßnahmen bei Schädigungen und Vergiftungen durch Entgiftungs- und Lösungsmittel 590
Sofortmaßnahmen bei Vergiftungen durch chemische Kampfstoffe 587
Solvatationen 124f., 143, 150
Soman 50, 112, 120, 205, 227, 229, 241f., 315, 410, 412
- Anticholinesteraseaktivität 411
- Dünnschichtchromatografie 466ff.
- enzymatische Bestimmung 427ff.

- Farbreaktion mit 4-(p-Nitrobenzyl)-pyridin 310
- Gaschromatografie 477
- Indikatorröhrchen 506
- maßanalytische Bestimmung 318ff.
- Nachweis der O-Dimethylbutylgruppe 291
- Nachweis mit Diisonitrosoazeton 309f.
- Nachweisstift 489
- Phosphorylierungsprodukte mit N-Hydroxyarylkarbamaten 311
- Schönemann-Reaktion 306ff., 316ff.,
Spürpulver 485
substituierte Harnstoffherbizide 393
Substitutionsreaktionen 105, 116
- nukleophile 125
Substrat 405
Sukzinchlorimid 184
Sulfurylchlorid 177, **185**
Syndets 206
S-Yperit 153, 205 (s. auch Schwefelyperit)
Systematik des qualitativen Nachweises 545ff.
Systoxderivate 227

Schichtsilikate 219
Schlangentoxine **23**
Schnellwaschmittel 209
Schönemann-Reaktion **299**, 315, 510
Schutzausrüstung 255
Schutzbekleidung 229
- filtrierende 228
- isolierende 228
Schutz der Hautoberfläche 227
Schutz vor chemischen Kampfstoffen 88
Schutz vor Massenvernichtungsmitteln 10
Schutzwirkung von Atemschutzfiltern 225
Schwebstoffe 224
Schwebstoffilter 224
Schwebstoffilterschichten 224
Schwefelyperit 50, 106, 112, 120, 149, 154, 223, 226f., 229, 239, 323, 440
- Derivate 328
- Dünnschichtchromatografie 468ff.
- Farbreaktion mit Thioharnstoff und Nickelsalz 323f.
- Gaschromatografie 477
- Iodikatorröhrchen 503ff.
- kolorimetrische Bestimmung in Gemischen mit Sesquiyperit 331f.
- maßanalytische Bestimmung mit Bromid-Bromat-Lösung 329f.
- maßanalytische Mikrobestimmung 330
- Nachweis mit Nitroprussidnatrium 270
- Nachweispapier 493f.
- Nachweissatz 526f.
- photometrische Bestimmung mit Jodoplatinat 329
- polarografische Bestimmung 479
- Reaktion mit 2,6-Dichlorphenol-Indophenol 328
- Reaktion mit Goldchlorid 327, 503
- Reaktion mit Grignard-Reagens 326
- Reaktion mit Kaliumpermanganat 328
- Reaktion mit Kaliumquecksilberjodid 328
- Reaktion mit β-Naphthol 328
- Reaktion mit seleniger Säure 328
- Reaktion mit Thymolphthalein-Reagens 324ff.
- Spürpulver 486f.
Standardwarngerät XM8 513
Stickoxide 186
Stickstoffbasen **143**, 144
Stickstoffyperit 50, 91, 142, 174, 184, 226, 231f.
- Derivate 335
- Dünnschichtchromatografie 470
- Fällung mit Dragendorff-Reagens 334
- Fällung mit Kieselwolframsäure 335
- Fällung mit Nessler-Reagens 335
- Fällung mit Phosphorwolframsäure 334
- Fällung mit Reinecke-Salz 335
- fluorimetrische Bestimmung 338
- Indikatorröhrchen 503ff.
- kolorimetrische Bestimmung 335f., 338f.
- maßanalytische Bestimmung 338
- Nachweispapiere 494
Strukturaufklärung 267
Strychnin **16**
Strychninsulfat 50
Strychnosalkaloide 16

2,4,5-T **62**, 63f., 67, 73, 392
Tabun 153, 227, 232, 315, 440

taktische Gemische von Kampfstoffen 554ff.
TAS-Verfahren 466
TCAH 223, 226f.
Tenside 92, **206**, 216
– anionaktive 207
– fluorierte 208
– kationaktive 207
– nichtionogene 207, 209, 211, 213
Tetrachloräthan 202
2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin 64
Tetrachlor-diphenyl-diiminoglykoluril 183
Tetrachlorkohlenstoff 201
Tetrachlormethan **201**
2,4,6,8-Tetrachlor-2,4,6,8-tetrazobizyklo-(3,3,0)-okta-3,7-dion 183
Tetrakalziumaluminathydrat 219, 222f.
Tetrodotoxin 26
Tetronics 208
Thalliumfluorid 50
Thalliumverbindungen 45
Thiolat 142
Thiophenolat 142
Thiosulfat 142, 175
Tiere zum Nachweis von Kampfstoffen 440
Titration mit Silbernitrat 3456
Tonerde, aktive 220
Totalherbizid 75
Toxiferine 19
Toxine 26, 51
Toxinkampfstoffe 26, 232
Toxizitätswerte
– ausgewählter Anionen 43
– ausgewählter Kationen 43
tragbare Feldlaboratorien **526**
trägerfixierte Enzyme und Enzymelektroden 432
1,3,5-Triazinderivate 68
Trichloräthylen 202, 204
Trichloressigsäure 70
Trichlorisozyanursäure 183, **184**
Trichlornitromethan 375
2,4,5-Trichlorphenoxyäthansäure 62
2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure 61, **62**, 392
2,4,5-Trichlorphenylhexdekyläther 64
1-(3'-Trimethylammoniumphenoxy)-3-(3'-trimethylammoniumphenoxy-5'-N,N-dimethylkarbamoyl)-propan-Dijodid 41
Tris-(2-fluoräthyl)-phosphit 38
Trockenchlorkalk 163
Tropansäuretropinester 17
Tubokurarin 19
Tüpfelreaktion
– auf Sarin 307
– auf Schwefelyperit 337
– auf Phosgen 361

Universalwaschmittel 209
Untersuchung von Entgiftungsmitteln 565
Untersuchung von Waschmitteln 572
UROX 22 67
UROX-B 68
UV-Spektroskopie 455

Vergaserkraftstoff 203
Vergiftungen durch phosphororganische Verbindungen 18
Verseifung zu Ammoniak 374
Viriditoxin 23
V-Kampfstoffe 91, 117, 123, 125, 139f., 142, 150, 174, 180, 182f., 188, 204, 223, 226, 229, 231
V-Stoffe 41, 410
VX 50, 151, 153f., 156, 173, 227f., 230, 241, 315, 413, 440
– Dünnschichtchromatografie 466ff.
– enzymatische Bestimmung 428f.
– Farbreaktion mit Oximen 314
– Inhibitorwirkung auf Cholinresterasen 410, 413, 423
– Nachweis der O-Äthylgruppe 290
– Nachweis der tertiären Aminogruppe 314, 292f.
– Nachweis des Thiolschwefels 312f.
– Nachweispapier 528
– Papierchromatografie 464
– photometrische Bestimmung 322
– Warngerät 515

Wahrnehmung, subjektive 483
Wahrnehmungsvermögen, subjektives 440

Warburg-Apparatur 420
WAS 209
waschaktive Substanzen 92, 206, 209
Waschentgiftung 214
Waschgrundstoffe 210
Waschlösung 214
Waschmittel 189, 209
Waschmittellösungen 205
Waschmitteltypen 209
Waschprozeß 204
Wasserdampf 146
Wasserproben 532, 543, 557
Wasserstoffperoxid 141, 158, **188**, 198
Wasserstoffsäure 223
wäßrige Entgiftungsflüssigkeiten 112
Whetlerite 220
»White« 62, 66, 73, **74**
Wirkungsdauer 240

Yperit 9, 51, 117, 123, 128, 139f., 142, 150f., 161, 173f., 179f., 182f., 188, 204, 220, 228, 230, 241f.
Yperithydrolyse 112f.

Zeolithe 219, 222, 231
Zyanhalogenide 350ff.
Zyanwasserstoff 350ff.
- Berliner-Blau-Reaktion 350
- Farbreaktion mit Benzaldehyd und o-Dinitrobenzol 352f.
- fluorimetrische Bestimmung 357f.
- Indikatorröhrchen 505f.
- kolorimetrische Bestimmung 357
- maßanalytische Bestimmung 356f.
- Nachweis durch Demaskierung von Metallchelaten 351f.
- Nachweis mit Kupferazetat/Benzidinazetat 350f.
- Nachweis mit Natriumpikrat 351
- Nachweis mit Ninhydrin 353f.
- Nachweispapiere 492f.
- Nachweisstift 488
- Reaktion mit Quecksilber(II)-chlorid 351, 358
- Umwandlung in Zyanhalogenid 354

Zyanide 46, 50
Zyklosarin 412